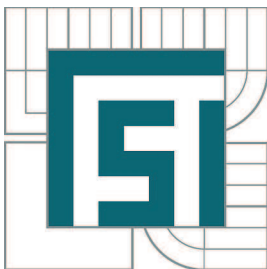


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

ZPEVNĚNÍ POLYMERNÍCH KOMPOZITŮ UHLÍKOVÝMI NANOTRUBKAMI

HARDENNING OF POLYMERIC COMPOSITES BY NANOTUBES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MARTIN KUBĚNA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. LIBOR PANTĚLEJEV, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2012/13

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Martin Kuběna

který/která studuje v **magisterském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Zpevnění polymerních kompozitů uhlíkovými nanotrubkami

v anglickém jazyce:

Hardenning of polymeric composites by nanotubes

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zkušebními materiály budou polyuretanové polymerní materiály plněné uhlíkovými nanotrubkami. Materiál bude připraven na Masarykově univerzitě ve formě fólií o tloušťce řádově stovek mikrometrů. V jednotlivých fóliích bude měněna koncentrace uhlíkových nanotrubek. Nanotrubky budou připraveny v základním stavu nebo po funkcionalizaci. Z těchto fólií budou vyrobeny vzorky pro tahové zkoušky. Mechanické testy budou provedeny na speciálním stroji MTS Tytron, který je určen pro testy subtilních vzorků do maximální síly 250 N. Diplomantovým úkolem bude seznámit se s tímto strojem a provést sérii systematických testů zvolených materiálů. Experimentální část práce bude provedena na Ústavu fyziky materiálů, AVČR.

Cíle diplomové práce:

- vyzkoušet různé způsoby přípravy tahového vzorku z dodané fólie, navrhnout způsob výroby;
- provést tahové zkoušky, ověřit reprodukovatelnost měření;
- provést systematické měření tahových vlastností dodaných materiálů;
- vyhodnotit vliv zpevňující fáze na mechanické vlastnosti polymeru.

Seznam odborné literatury:

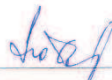
- [1] J. Pokluda, F. Kroupa, L. Obdržálek, „Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek“, PC-DIR 1994
- [2] X.-L. Gao, K. Li, :A shear-lag model for carbon nanotube-reinforced polymer composites“, International Journal of Solids and Structures 42 (2005), 1649.
- [3] P. M. Ajayan, J. M. Tour, Nature 447 (2007) 1066.

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Libor Pantělejev, Ph.D.

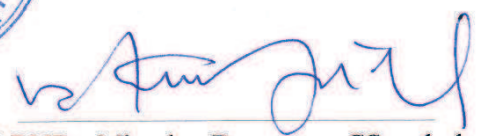
Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/13.

V Brně, dne 22.11.2012





prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu



prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce se zaměřuje na vliv uhlíkových nanotrubic (CNT) na mechanické vlastnosti kompozitního materiálu s polyuretanovou (PU) matricí. Zkoumaný materiál byl dodán ve formě tenkých filmů s tloušťkou od 0,2 mm do 1,2 mm. V teoretické části této diplomové práce je popsána výroba, vlastnosti a použití kompozitních materiálů PU/CNT, dále jsou zde uvedeny technologie přípravy a vlastnosti obou složek tohoto kompozitního materiálu. V teoretické části je také popsán princip tahových zkoušek polymerních materiálů. Experimentální část byla primárně zaměřena na porovnání tahových vlastností kompozitního materiálu PU/CNT s tahovými vlastnostmi čistého PU. Nejprve tedy byly zkoumány tahové vlastnosti čistého PU, kde byl posuzován vliv různých faktorů (rychlost zatěžování, tloušťka vzorků, tepelné zpracování a stárnutí). U čistého PU byly provedeny také zkoušky relaxace napětí a zkoušky se změnou rychlosti deformace v průběhu zatěžování. Poté byly provedeny tahové zkoušky také u kompozitního materiálu PU/CNT a výsledky byly porovnány s výsledky tahových zkoušek čistého PU. Kompozitní materiál PU/CNT byl připraven s různými koncentracemi, tudíž bylo možno vyhodnotit vliv obsahu CNT na tahové vlastnosti tohoto kompozitu. V poslední části této práce byly provedeny tahové zkoušky PU kompozitního materiálu s funkcionalizovanými uhlíkovými nanotubicemi (PU/FCNT), kde byl studován vliv modifikace povrchu CNT. Bylo prokázáno, že vliv přítomnosti CNT i FCNT na mechanické vlastnosti kompozitu není výrazný. Tento závěr je diskutován na základě prací jiných autorů, ze kterých také nevyplývá jednoznačně pozitivní vliv CNT nebo FCNT na mechanické vlastnosti kompozitů s polymerní matricí.

Klíčová slova:

Polyuretan (PU), uhlíkové nanotrubice (CNT), tahová zkouška, funkcionalizace, mechanické vlastnosti

Abstract

This diploma thesis focuses on the influence of carbon nanotubes (CNTs) on the mechanical properties of a composite material with polyurethane (PU) matrix. The material was supplied in the form of thin films with thickness from 0.2 mm to 1.2 mm. The theoretical part of this thesis describes the production technology, properties and applications of composite materials PU/CNTs, and also deals with preparation technology and properties of both components of this composite material separately. The theoretical part also describes the principle of tensile testing of polymer materials. The experimental part of the thesis was primarily focused on comparing the tensile properties of a composite material PU/CNTs with tensile properties of pure PU. At first, tensile properties of pure PU were investigated, while the influence of various factors like strain rate, specimen thickness, heat treatment and aging was examined. In addition, stress relaxation tests and tests with strain rate jumps were performed on pure PU specimens. Then composite PU/CNTs was tested in tension and the results were compared with the results of tensile tests of pure PU. Composite material PU/CNTs was prepared with various concentrations, so it was possible to determine the effect of CNTs content on the tensile properties of the composite. The last part of this thesis deals with tensile tests of PU composite material with functionalized carbon nanotubes (PU/FCNTs), where the influence of surface modification (functionalization) of CNTs on the tensile properties composites was investigated. It was shown that the effect of both CNT and FCNT on mechanical properties of the composite is not significant. This conclusion was discussed on basis of the works of other authors, which do not unambiguously proved the positive effect of CNT or FCNT on mechanical properties of composites with polymer matrix.

Key words:

Polyurethane (PU), carbon nanotubes (CNTs), tensile test, functionalization, mechanical properties

Bibliografická citace:

KUBĚNA, M. *Zpevnění polymerních kompozitů uhlíkovými nanotrubkami*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 114 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Libor Pantělejev, Ph.D.

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému školiteli doc. Ing. Liboru Pantělejevovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady a připomínky při zpracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat panu prof. Mgr. Tomáši Krumlovi, CSc. za pomoc při realizaci experimentů a zpracovávání jejich výsledků a také panu Mgr. Marku Eliášovi, Ph.D. za přípravu testovaných materiálů.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracoval samostatně s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

V Brně, dne

.....
Martin Kuběna

Obsah

I	Teoretická část	12
1	Uhlíkové nanotrubičky	13
1.1	Historie uhlíkových nanotrubic	13
1.2	Vlastnosti	13
1.2.1	Struktura a morfologie CNT	13
1.2.2	Mechanické vlastnosti	16
1.2.3	Elektrická vodivost CNT	17
1.2.4	Tepelné vlastnosti	17
1.3	Výroba	18
1.3.1	Obloukový výboj	18
1.3.2	CVD	20
1.3.3	Laserová ablace	21
1.3.4	Čištění produktů syntézy a separace CNT	22
1.3.5	Mechanismy růstu nanotrubic	23
1.4	Funkcionalizace CNT	25
1.4.1	Kovalentní funkcionalizace	25
1.4.2	Nekovalentní funkcionalizace	28
1.5	Použití	29
1.5.1	CNT jako plnivo do kompozitů	29
1.5.2	Použití v AFM a STM mikroskopii	30
1.5.3	Zdroje elektronů	30
1.5.4	Baterie	30
1.5.5	Další možnosti využití CNT	31
2	Polyuretany	32
2.1	Úvod	32
2.2	Výroba	32
2.2.1	Isokyanáty	33
2.2.2	Polyoly	33
2.2.3	Aditiva	34
2.3	Vlastnosti a použití	34
2.3.1	Tuhé PU pěny	34
2.3.2	Pružné PU pěny	35
2.3.3	Termoplastický PU (TPU)	35
2.3.4	Lepidla na bázi PU	36

3	Kompozitní materiály s polymerní maticí plněné CNT	37
3.1	Příprava materiálu	37
3.1.1	Smíchání roztoků	37
3.1.2	Smíchání taveniny s CNT	38
3.1.3	In-situ polymerizace	38
3.1.4	Ostatní metody	39
3.2	Vlastnosti	39
3.2.1	Mechanické vlastnosti	39
3.2.2	Elektrická vodivost	41
3.2.3	Tepelné vlastnosti	42
3.2.4	Použití	43
4	Zkoušení polymerních materiálů	45
4.1	Tahová zkouška	45
4.2	Deformace polymerních materiálů	48
II	Experimentální část	50
5	Příprava materiálu a zkušebních těles	52
5.1	Příprava čistého PU	52
5.2	Příprava kompozitu PU/CNT	52
5.3	Příprava kompozitu PU/FCNT	53
5.4	Tepelné zpracování materiálu	53
5.5	Příprava zkušebních vzorků	54
6	Zkušební zařízení	55
6.1	Charakteristika a možnosti přístroje	55
6.2	Systém MTS TYTRON 250	55
7	Zkouška tahem	58
7.1	Průběh zkoušky	58
7.2	Zpracování dat	58
7.3	Způsob měření deformace	60
8	Výsledky zkoušek	62
8.1	Čistý polyuretan	62
8.1.1	Vliv rychlosti deformace na mechanické vlastnosti	63
8.1.2	Vliv tloušťky vzorků na mechanické vlastnosti	64
8.1.3	Stárnutí materiálu	66
8.1.4	Zkoušky relaxace napětí čistého PU	68
8.1.5	Zkoušky se změnou rychlosti deformace	69
8.2	Polyuretan plněný CNT (PU/CNT)	70
8.2.1	Porovnání výsledků tahových zkoušek PU/CNT (0,1 hm%) s výsledky tahových zkoušek čistého PU	70
8.2.2	Vliv koncentrace uhlíkových nanotrubic	73

8.2.3	Vliv nerovnoměrného rozložení uhlíkových nanotrubiček	76
8.3	Polyuretan plněný funkcionalizovanými uhlíkovými nanotrubičkami PU/FCNT	78
9	Diskuze výsledků	82
9.1	Tahové vlastnosti PU	82
9.2	Vliv CNT na zpevnění PU matrice	86
9.3	Vliv funkcionalizace CNT	90
10	Závěry	96
	Seznam obrázků	97
	Seznam tabulek	100
	Literatura	102
	Seznam použitých zkratk	108
	Přílohy	112

Úvod

Když se na počátku dvacátého století začaly vyrábět první umělé polymerní materiály, lidstvo zřejmě netušilo, jak široké uplatnění budou mít tyto materiály v budoucnu. Dnes si život bez syntetických polymerů ani nedokážeme představit. Syntetické polymerní materiály jsou všude kolem nás a s trochou nadsázky se dá říci, že v každém lidském obydlí na světě lze najít alespoň jeden předmět vyrobený ze syntetického polymeru. Již od dob objevu umělých polymerních materiálů byla snaha vylepšovat jejich vlastnosti. Toho se obvykle dosahovalo přidáním určitých látek, které vedly buďto k vylepšení vlastnosti polymeru, či k dosažení vlastnosti, kterou samotný polymerní materiál nevykazoval. To dalo vzniknout velkému počtu různých kompozitních materiálů s polymerní maticí, které byly plněny různými materiály ve formě vláken o různé délce a průměru či ve formě částic o různé velikosti. [1]

V posledních letech se mnoho výzkumných týmů zaměřilo na studium kompozitních materiálů s polymerní maticí plněných uhlíkem ve formě nanotrubic. Tato forma uhlíku byla již od svého objevení před dvaadvaceti lety intenzivně zkoumána a bylo o ní napsáno obrovské množství různých článků a knih. Uhlíkové nanotrubice jsou považovány za velice perspektivní materiál a očekává se, že budou mít v budoucnu velmi široké uplatnění.

Díky rozvoji dokonalejších výrobních technologií, zobrazovacích zařízení či experimentální techniky je dnes možné studovat materiály na atomové úrovni, ovlivňovat jejich nanostrukturu a připravovat nanomateriály s cílenými vlastnostmi. To se samozřejmě týká také uhlíkových nanotrubic, které je dnes možné vyrábět v poměrně velkých objemech a je zde také možnost modifikace jejich povrchu a ovlivnění jejich rozměrů a uspořádání v procesu výroby. Z hlediska použití uhlíkových nanotrubic a kompozitních materiálů obsahujících nanotrubice v průmyslu je však nutné, aby byly tyto technologie ještě zdokonaleny. [1]

Od kompozitních materiálů plněných uhlíkovými nanotrubicemi se v budoucnu očekává zejména zvýšení mechanických vlastností, zlepšení tepelné a elektrické vodivosti, a to při zachování hustoty, elasticity a dalších výhodných vlastností polymerních materiálů. Studium mechanických vlastností polymerního kompozitu plněného uhlíkovými nanotrubicemi se proto zabývá také tato diplomová práce.

Část I

Teoretická část

Kapitola 1

Uhlíkové nanotrubičky

1.1 Historie uhlíkových nanotrubic

Zásadní krok, jež později vedl k objevu uhlíku ve formě nanotrubic, byl uskutečněn v polovině osmdesátých let minulého století, kdy Richard Smalley, Harry Kroto a jejich spolupracovníci objevili formu uhlíku známou jako fullerén C_{60} . [2] Fullereny byly v následujících letech intenzivně zkoumány a bylo provedeno mnoho experimentů zaměřených na tyto „nové“ materiály. Při studiu syntézy fullerenů metodou využívající obloukového výboje byla v roce 1991 prvně pozorována struktura uhlíkových nanotrubic. Za tímto objevem stál japonský vědec Sumio Iijima, který na toto téma publikoval článek v roce 1991 v časopise *Nature*. [3] Od tohoto roku se problematikou uhlíkových nanotrubic zabývalo mnoho vědeckých týmů po celém světě a bylo zjištěno a změřeno velké množství dat charakterizujících tento perspektivní materiál. Od roku 1991 se také zdokonalila technologie přípravy uhlíkových nanotrubic (CNT), což umožnilo vyrábět CNT ve větších množstvích a snížit tak jejich cenu, která mnohdy omezovala možnosti jejich využití. CNT jsou i dnes poměrně populárním tématem vědeckých prací, což potvrzují také údaje o počtu publikovaných dokumentů. Statistika z roku 2004 hovoří o více než 4000 publikacích zaměřených na CNT. V roce 2008 už byl počet publikací téměř dvojnásobný a trend je i nadále rostoucí. [1]

V následující části budou podrobněji popsány fyzikální a mechanické vlastnosti, struktura, morfologie, technologie přípravy a možné aplikace CNT.

1.2 Vlastnosti

CNT mají mnoho speciálních vlastností, díky kterým je tento materiál považován za velmi perspektivní, a který, jak se předpokládá, v budoucnu najde uplatnění takřka ve všech odvětvích lidské činnosti. V následující kapitole budou představeny nejdůležitější vlastnosti CNT a vliv různých faktorů na tyto vlastnosti.

1.2.1 Struktura a morfologie CNT

Uhlíkovou nanotrubici si můžeme představit jako grafénovou rovinu stočenou do tvaru válce. V ideální struktuře nanotrubičky je každý atom uhlíku vázán s dalšími třemi atomy uhlíku a

tvoří šestiúhelníkovou strukturu, přičemž délka vazby C-C je 0,1421 nm. [4] Uhlíková trubice může mít otevřený nebo uzavřený konec. Uzavřený konec je tvořen polovinou fullerenu o odpovídajícím průměru. Průměr i délka nanotrubic závisí na typu CNT a na způsobu přípravy tohoto materiálu, a mohou dosahovat široké škály hodnot. Obecně se pro CNT uvádí průměr 1-100 nm a délka 2-100 μm . Tyto intervaly však byly překonány a bylo dosaženo průměru 0,4 nm a délky až 4 cm. [1, 5, 6]

CNT se rozděluje do tří základních skupin:

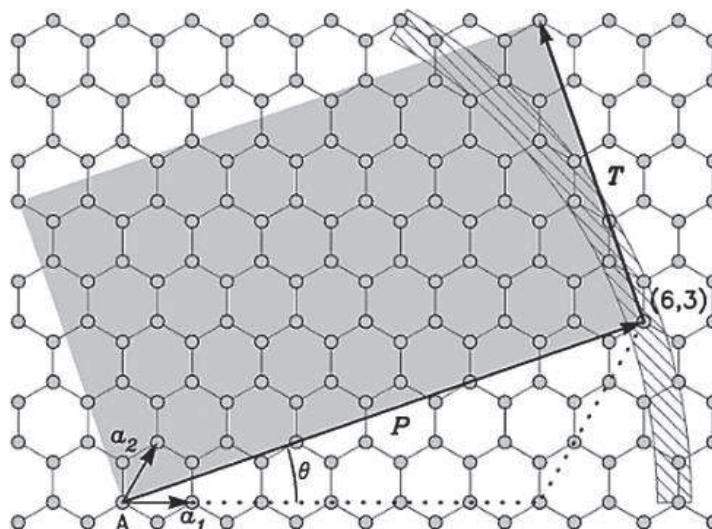
- jednoduché uhlíkové nanotrubice (SWCNT - single walled carbon nanotubes),
- dvojité uhlíkové nanotrubice (DWCNT - double walled carbon nanotubes),
- mnohostěnné uhlíkové nanotrubice (MWCNT - multi walled carbon nanotubes).

Tyto základní typy, jak již název napovídá, se liší počtem stěn, které nanotrubici tvoří. SWCNT je tvořena pouze jednou stočenou grafénovou rovinou. Tento typ dosahuje nejmenších průměrů (0,4 nm) a největších délek (až 4 cm). [1] SWCNT jsou obvykle uspořádány v tzv. svazcích (bundles), kde jejich podélné osy leží ve stejném směru a vzdálenost mezi jednotlivými SWCNT ve svazku je 0,34 nm. Typ DWCNT je složen ze dvou grafénových rovin. Jedná se o speciální typ, který se vyskytuje pouze při určitých parametrech výroby. MWCNT se skládá z několika grafénových rovin (obvykle 3 až 30), přičemž průměr u tohoto typu může dosahovat hodnoty až 100 nm (obvykle 2-20 nm). [1, 6] Vzdálenost mezi jednotlivými stočenými grafénovými rovinami v MWCNT je 0,34 nm, což přibližně odpovídá mezirovinné vzdálenosti v grafitu (0,335 nm). MWCNT mohou také tvořit svazky, a dokonce se v některých případech nacházejí v těchto svazcích dohromady SWCNT a MWCNT. Hustota CNT se v závislosti na typu nanotrubice a počtu stočených grafénových rovin pohybuje v intervalu od 0,5 g/cm³ až po 4 g/cm³. [1, 4]

Dle charakteru stočení grafénové roviny (chiralita) se dále dělí CNT do tří typů:

- typ „armchair”,
- typ „zig-zag”,
- typ „chiral”.

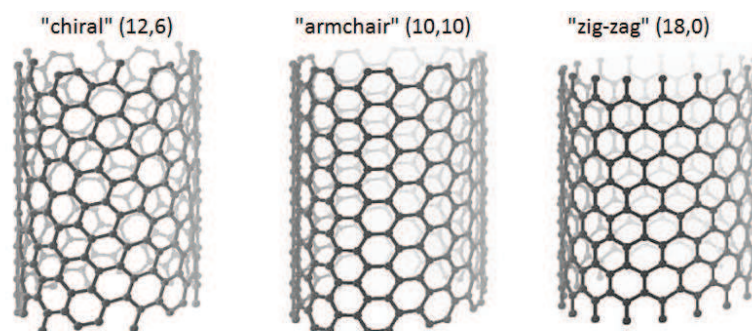
Toto rozdělení je dáno chirálním vektorem $P = a_1 \cdot n + a_2 \cdot m$, kde a_1 a a_2 jsou jednotkové (mřížkové) vektory a n , m celočíselné koeficienty. Koeficienty n a m pak charakterizují chiralitu nanotrubice, která se udává ve tvaru (n, m) . Na obrázku 1.1 je vyobrazena grafénová rovina, na které je znázorněn chirální vektor P . Velikost tohoto vektoru odpovídá obvodu nanotrubice vzniklé po stočení grafénové roviny. [2]



Obrázek 1.1: Grafénová rovina s chirálním vektorem P . T - translační vektor, a_1 a a_2 - mřížkové vektory, A - počáteční bod, θ - chirální úhel, tmavá oblast symbolizuje plášť vzniklé nanotrubice (6,3), šrafovaná oblast - pokud koncový bod vektoru P leží v této oblasti, tak vzniklé nanotrubky budou mít stejný průměr [2]

Pokud platí, že koeficient $m = 0$, jedná se o typ CNT zvaný „zig-zag“. Pokud $m = n$, vznikne po stočení grafénové roviny CNT typu „armchair“. Ve všech ostatních případech vzniká CNT typu „chiral“. Tyto tři základní typy jsou znázorněny na obrázku 1.2. Chiralita výrazně ovlivňuje elektrickou a tepelnou vodivost CNT a jiné vlastnosti. Proto je snaha osvojit si výrobu CNT s konkrétní chiralitou, což by mohlo být užitečné například v aplikacích jako je nanoelektronika, nanosenzory aj. [1, 2]

Pokud uvažíme počet možných uspořádání CNT, je zřejmé, že existuje mnoho druhů SWCNT a ještě mnohem více druhů MWCNT, neboť u nich neplatí, že všechny obsažené trubice mají stejnou chiralitu.[1, 2]



Obrázek 1.2: Nanotrubice s různou chiralitou [2]

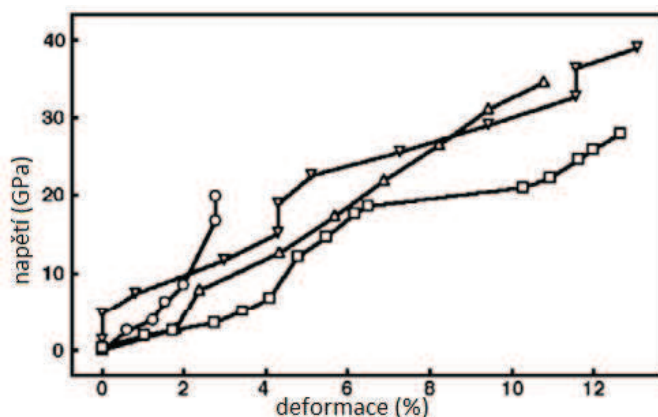
1.2.2 Mechanické vlastnosti

Když byly objeveny CNT, předpokládalo se, že budou vykazovat vysoké pevnostní charakteristiky. Již před jejich objevením bylo zjištěno, že grafit vykazuje v bazální rovině modul pružnosti až 1,06 TPa, a proto se očekávalo, že CNT budou dosahovat podobných hodnot. Tuhost a pevnost CNT souvisí s pevností vazby C-C, a to především s energií kovalentní vazby σ , která má hodnotu 346 kJ/mol. První odhady pevnosti CNT počítaly s hodnotou kolem 130 GPa, přičemž vycházely právě z pevnosti vazby C-C. Před tím, než bylo k dispozici dostatečně velké množství CNT na experimentální stanovení pevnostních vlastností, bylo provedeno několik počítačových simulací těchto vlastností. Výsledky simulací odhadovaly hodnotu Youngova modulu pružnosti kolem 1 TPa. Tato hodnota se však měnila v závislosti na zvoleném průměru a typu CNT. [6, 7]

První experimenty pro zjištění pevnosti CNT byly prováděny pomocí transmisního elektronového mikroskopu, kde byla měřena amplituda vnitřních tepelných kmitů. Byly použity MWCNT vyrobené metodou obloukového výboje (viz sekce 1.3.1). Pomocí transmisního elektronového mikroskopu byla tedy stanovena hodnota modulu pružnosti na 0,41-4,15 TPa. [6]

Další měření, tentokrát pomocí mikroskopu atomárních sil AFM, se odehrálo v roce 1997. Opět byly použity MWCNT vyrobené za pomoci obloukového výboje a z výsledků měření byla stanovena průměrná hodnota modulu pružnosti 1,28 TPa. Následovala měření meze pevnosti v ohybu, jež dávala hodnoty této materiálové charakteristiky kolem 14 GPa. [6]

V roce 2000 proběhlo měření v elektronovém mikroskopu, které vedlo ke vzniku několika křivek napětí-deformace pro MWCNT. Křivky napětí-deformace z tohoto experimentu jsou zdokumentovány na obrázku 1.3. Byla zde také změřena maximální deformace MWCNT, která se pohybovala okolo 12 %. Meze pevnosti jednotlivých MWCNT se pohybovaly v rozmezí hodnot 11-63 GPa. [1, 6]



Obrázek 1.3: Křivky napětí-deformace pro jednotlivé MWCNT [6]

Měření mechanických vlastností SWCNT trvalo déle kvůli problému s manipulací. První naměřené hodnoty Youngova modulu pružnosti se u SWCNT pohybovaly kolem hodnot 1 TPa. Bylo také provedeno měření mechanických vlastností svazku SWCNT, u kterých byla určena hodnota pevnosti v rozmezí 10-52 GPa, přičemž k porušení svazku SWCNT došlo při deformaci 5,3 %. [6]

S přihlédnutím ke všem zmiňovaným měřením mechanických vlastností můžeme říci, že napěťové charakteristiky jsou závislé na druhu, průměru, délce, způsobu přípravy a čistotě CNT. I přesto však CNT vykazují velmi vysoké hodnoty jak Youngova modulu pružnosti, tak meze pevnosti, což z nich dělá materiál vhodný pro zpevnění kompozitních materiálů.

1.2.3 Elektrická vodivost CNT

V představách o využití CNT v budoucnosti hrají hlavní roli aplikace v nanoelektronice. Je to z toho důvodu, že CNT vykazují zajímavé vodivostní vlastnosti. Již dříve bylo vypočteno, že elektronová vodivost v bazální rovině grafitu dosahuje lepších hodnot než vodivost stříbra, přičemž vodivost grafitu jako takového je asi $30 \times$ nižší než vodivost tohoto ušlechtilého kovu. [1]

Zatímco na mechanické vlastnosti CNT měla největší vliv vazba σ (vazebná energie), elektrické vlastnosti CNT jsou dány charakterem vazby π . Ta obsahuje volný π -elektron, který má volnost pohybu v celé struktuře CNT a tím jsou dány její unikátní elektrické vlastnosti. Některé typy CNT mají co se týče vodivosti kovový charakter, jiné zase polovodičový. O tom, jaký charakter bude CNT mít, rozhoduje její chiralita (n, m). Existuje vztah, který udává který typ CNT bude mít z hlediska chiralit polovodičový charakter a který naopak charakter kovový. Tento vztah je tvaru:

$$n - m = 3 \cdot q, \quad (1.1)$$

kde n a m jsou parametry udávající chiralitu (viz kapitola struktura a morfologie CNT) a q je celočíselný koeficient [1].

Pokud CNT splňuje rovnici (1.1), má kovový charakter (valenční pás se překrývá s vodivostním). V opačném případě se jedná o CNT s polovodičovým charakterem vodivosti. Z rovnice (1.1) dále vyplývá, že CNT typu „armchair” bude vždy kovového charakteru, neboť u ní platí $n = m$. Ze zbytku CNT bude $1/3$ kovového charakteru a $2/3$ polovodičového. Z teorie plyne, že CNT kovového charakteru může přenášet proud o hustotě až 4×10^9 A/cm², což je $1000 \times$ více než může přenášet kovový vodič z mědi. Předpokládá se však, že vlivem defektů ve struktuře se bude skutečná vodivost od teoretické lišit. Měření ukázalo, že hodnoty vodivosti MWCNT pro kovový i polovodičový typ jsou v intervalu $8 \times 10^5 - 2 \times 10^7$ S/m. Rezistivita není závislá na délce CNT a odpor dosahuje u CNT s kovovým charakterem hodnoty kolem 6,5 k Ω . [1, 7]

Co se týká MWCNT, jedná se z hlediska elektrických vlastností o komplexní materiál. To je způsobeno tím, že jsou složeny z několika trubic a navíc mají tyto trubice rozdílnou chiralitu. Ukázalo se, že se elektrická vodivost odehrává především ve vnější stěně MWCNT, avšak interakce mezi jednotlivými stěnami nejsou zdaleka zanedbatelné. Intenzita interakcí mezi stěnami závisí na jejich vzájemné chiralitě. [5, 7]

1.2.4 Tepelné vlastnosti

Je známo, že tepelná vodivost grafitu v bazální rovině dosahuje extrémně vysokých hodnot. I uhlík ve formě diamantu vykazuje vysokou tepelnou vodivost. Předpokládalo se tedy, že tepelná vodivost u CNT bude rovněž dosahovat extrémních hodnot. První předpoklady udávaly hodnoty kolem 6600 W/mK pro SWCNT za pokojové teploty. [7] Byla provedena

měření teplotní vodivosti u SWCNT, MWCNT a také u jejich svazků. Výsledky ukazují, že jednotlivé CNT dosahují hodnot vyšších než 1000 W/mK, což výrazně převyšuje tepelnou vodivost kovů (Au, Ag, Cu). Konkrétně u MWCNT se hodnoty tepelné vodivosti pohybují za pokojové teploty od 2000 do 3000 W/mK, přičemž maxima dosahují při 320 K. U SWCNT daly experimenty hodnoty tepelné vodivosti za pokojové teploty v intervalu od 2000 W/mK do 10000 W/mK. Maxima se stejně jako u MWCNT dosáhlo při 320 K. Některé simulace předpokládají, že chiralita nemá na tepelnou vodivost žádný vliv. Ta je však dle těchto studií do jisté míry ovlivněna průměrem CNT. [1, 7]

Mimo výborné tepelné vodivosti vykazují CNT také skvělou teplotní stálost. Odhaduje se, že čisté CNT jsou stabilní ve vakuu až do teploty 2800 °C. To lze však těžko experimentálně dokázat, neboť je velmi složité připravit dokonale čisté CNT. Většina zkoušeného materiálu obsahuje nečistoty ve formě uhlíkových nanočástic, které mohou výsledky experimentů ovlivňovat (snížení tepelné stability). Nicméně studie ukázaly, že i při teplotě 1000 °C (v argonu) nebyl pozorován žádný úbytek hmoty ani transformace struktury. CNT vykazuje i výrazně vyšší odolnost proti oxidaci než grafit nebo fulleren C₆₀. [7]

Díky výborné tepelné vodivosti a stabilitě za vysokých teplot jsou CNT vhodným materiálem pro aplikace v tepelných zařízeních.

1.3 Výroba

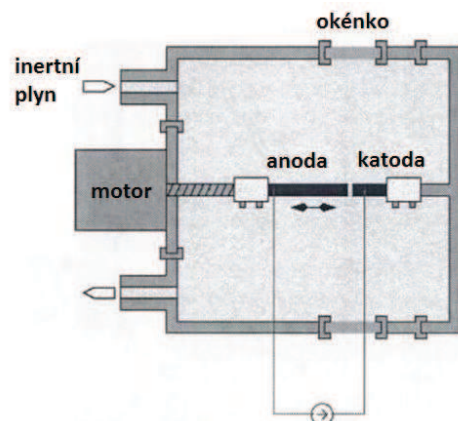
Připravit uhlík ve formě nanotubic lze několika různými způsoby, jež se liší samotnou technologií, kvalitou a vlastnostmi produktu, výtěžností CNT atp. V literatuře se nejčastěji objevují metody přípravy CNT pomocí obloukového výboje, laserové ablace a CVD (chemical vapor deposition). Těmto třem nejběžnějším metodám se bude tato kapitola věnovat podrobně. Navíc zde budou také popsány metody vedoucí k lepší kvalitě připravených CNT (čištění produktu) a představeny nejčastěji používané modely růstu nanotubic.

1.3.1 Obloukový výboj

První pozorované CNT (jednalo se o MWCNT) byly připraveny metodou využívající obloukový výboj.

Zařízení na přípravu CNT pomocí obloukového výboje obsahuje dvě chlazené grafitové elektrody, mezi kterými je malá mezera. Jedna z grafitových elektrod je pohyblivá a je tedy možno mezeru mezi elektrodami měnit. Komora, ve které jsou elektrody umístěny, je obvykle naplněna inertním plynem (Ar, He) nebo jejich směsí o tlaku 300-800 Torr. Pro zajištění lepších podmínek pro vznik CNT je vhodné, aby inertní plyn uvnitř komory cirkuloval. Hodnota napětí mezi elektrodami bývá nastavena na 15-30 V. Přiblížením pohyblivé grafitové elektrody k druhé dochází k výboji, přičemž šířka mezery mezi elektrodami při vzniku tohoto výboje se pohybuje od 1 do 2 milimetrů, a elektrický proud v závislosti na velikosti elektrod, tlaku atmosféry a dalších parametrech dosahuje hodnot mezi 50-120 A. Teplota oblouku dosahuje hodnot 4000-6000 °C. [1, 8, 9] Na obrázku 1.4 je naznačeno jednoduché schéma zařízení na výrobu CNT metodou obloukového výboje.

Vysoká energie obloukového výboje způsobuje sublimaci uhlíku z anody a kvůli elektrickému proudu, sníženému tlaku a vysoké teplotě vzniká ionizací přítomného plynu plazma.



Obrázek 1.4: Schéma zařízení na výrobu CNT metodou obloukového výboje [9]

Kladně nabitá grafitová elektroda (anoda) ztrácí materiál rychlostí až 1 mm/min. Naopak na katodě vzniká vrstva produktu rychlostí 2 až 3 mm/min, která také vede ke změně rozměru mezery mezi elektrodami. Tato změna musí být pohyblivou elektrodou kompenzována tak, aby byla udržována kritická vzdálenost mezi tyčemi, a obloukový výboj byl stabilní. Uhlíkové nanotrubičky vznikají rychlostí cca 50 mg/min. Rychlost je však závislá na průměru grafitových elektrod. Ty jsou v průběhu procesu chlazeny vodou, aby bylo dosaženo co největšího výkonu. Objem vyrobených CNT je limitován rozměrem anody. [1, 9]

Pokud není použit katalyzátor, produktem obloukového výboje jsou saze, které se usazují na vnitřním plášti komory a uhlíková vrstva (nános) na katodě. Drobné saze se skládají z fullerenů, uhlíkové amorfni fáze a nestočených grafénových rovin. Nános na katodě se skládá z vnější slupky obsahující nanočástice uhlíku a malé procento MWCNT a jádra obsahujícího asi 2/3 MWCNT a 1/3 nanočástic uhlíku. Délka vzniklých MWCNT je obvykle kolem 1 μm při vnitřním průměru trubic 1-3 nm a vnějším průměru 2-25 nm. Nanotrubice připravené obloukovým výbojem bez přítomnosti katalyzátoru mají většinou uzavřené oba konce. [1]

Množství MWCNT obsažených v produktu po skončení procesu je značně závislé na tlaku inertního plynu. Například při použití He a tlaku pod 100 Torr se v nánosu na katodě téměř žádné MWCNT nevyskytují. Naopak při tlaku 500 Torr dosahuje obsah MWCNT v produktu nejvyšší hodnoty. Také hustota elektrického proudu má vliv na množství získaných MWCNT. Se zvyšující se hustotou proudu roste podíl tvrdé vnější slupky na úkor jádra obsahujícího MWCNT. [8]

Vysoce kvalitní MWCNT byly vyrobeny za přítomnosti vodíku. Touto metodou vzniká nános na katodě skládající se ze tří částí. Vysoce kvalitní MWCNT se nacházejí ve vnitřní vrstvě, přičemž vnější tenká vrstva je tvořena grafitem uspořádaným do tvaru podobného okvětním lístkům růže. Nanotrubice vyrobené metodou obloukového výboje s použitím vodíku mohou mít uplatnění jako vysokonapěťové a vysokoproudové zdroje elektronů. [10]

Pro výrobu jednoduchých uhlíkových nanotubic (SWCNT) je zapotřebí přidat do reakce katalyzátor. Kovový katalyzátor je obvykle přiveden do oblouku otvorem v anodě ve formě kovového prášku smíchaného s grafitem. Nejčastěji používanými kovy sloužícími jako katalyzátor jsou Fe, Co a Ni. V menší míře se používají také prvky vzácných zemin (např. Y). Jednu z největších výtěžností SWCNT vykazuje použití Y:Ni směsi, kde z celkového objemu

vytvořených CNT je 90 % SWCNT. [1, 8]

Výsledný produkt se rozděluje do čtyř druhů:

- saze usazující se na stěnách komory,
- pavučině podobný materiál mezi stěnami a katodou,
- tvrdá válcová slupka kolem katody,
- límec, jež obklopuje tvrdou slupku.

SWCNT se nacházejí ve všech typech výsledného produktu. Obsahy SWCNT se v jednotlivých typech produktu liší v závislosti na typu použitého katalyzátoru a podmínkách přípravy (typ plynu, tlak plynu, geometrie elektrod). [1, 10]

Metoda obloukového výboje se i nadále vyvíjí a optimalizuje. Nastavením různých parametrů, složením a tlakem přítomného inertního plynu a v neposlední řadě také složením a morfologií katalytických kovů lze ve velké míře ovlivňovat výsledný produkt procesu. [1, 9]

1.3.2 CVD

Principem metody výroby uhlíkových nanotubic metodou CVD je chemická reakce, při níž se za zvýšené teploty štěpí látka obsahující uhlík, a ten pak za určitých podmínek vytvoří strukturu nanotubic. Látka obsahující uhlík bývá v tekutém, nebo častěji v plynném skupenství. Jako zdroj uhlíku může být v metodě CVD použit například oxid uhelnatý CO, metan, acetylen, toluen, xylen, benzen nebo alkoholy. Tyto látky vstupují do reakce v plynném stavu a jsou pro lepší kontrolu reakce smíchány z inertním plynem (Ar, He). Nejčastěji používaným zdrojem uhlíku je CO, který je levný, a na jeho štěpení není potřeba příliš vysoká teplota. V některých případech se do reakce pro zvýšení výtěžku a kvality CNT přidává H_2 nebo H_2O . [1, 7, 9, 11]

Nezbytnou součástí této metody je přítomnost katalyzátorů. Proto se někdy tato metoda označuje jako CCVD (catalytic chemical vapour deposition). Katalyzátory ze skupiny přechodných kovů slouží ke snížení teploty potřebné k rozštěpení látky nesoucí uhlík a tvoří nukleační místa pro růst uhlíkových nanotubic. Velikost a uspořádání částic kovových katalyzátorů výrazně ovlivňují vlastnosti na nich vzniklých nanotubic. Opět se velmi často při výrobě CNT touto metodou používá katalyzátorů na bázi železa, niklu a kobaltu. Příprava katalyzátorů a jejich přesné složení je však střeženým obchodním tajemstvím. K nejčastěji používaným kovům (Fe, Ni, Co) se často přimíchávají žáruvzdorné kovy (W, Mo, Ni, Ta), které slouží ke zmírnění koalescence katalytického kovu. Shlukování katalyzátoru do větších útvarů vede k tomu, že místo toho, aby se uhlík vázal na malé částice katalyzátoru a vytvářel tak strukturu nanotubice, usazuje se na těchto agregátech a vytváří strukturu uhlíkového vlákna. Proto je nutné připravit katalyzátor o velikosti částic v řádu několika nanometrů. [1, 7, 12]

Částice kovového katalyzátoru mohou být buďto navázány na podklad z materiálu, který není při reakci aktivní (SiO_2 , Al_2O_3), nebo jsou rozptýleny v plynu. Materiál sloužící jako podklad pro katalyzátor však určitým způsobem reakci také ovlivňuje. Jednak může pomáhat stabilizovat velikost částic katalyzátoru, a také se může účastnit procesů zahrnujících výměnu elektronů. [1, 12]

Teplota v procesu CVD musí být dostatečně vysoká na to, aby se rozštěpila látka obsahující uhlík, ale nesmí být příliš vysoká, aby nedošlo ke vzniku krystalického uhlíku. MWCNT se tvoří především za nižších teplot (700-800 °C), přičemž SWCNT vznikají ve větší míře za teplot vyšších (850-950 °C). Záleží však na složení katalyzátoru a látkách vstupujících do reakce. Obecně se pro výrobu nanotubic metodou CVD využívá teplot 400-1200 °C. [1, 12]

Proces CVD umožňuje utvářet díky volbě geometrie podkladového materiálu nanotrubičky s různým uspořádáním. Například na plochem podkladu lze vyrobit tzv. les nanotrubic, kde nanotrubice rostou kolmo na plochý povrch podkladového materiálu. Tyto trubice mohou dosahovat délky až 4 cm pro SWCNT a 4 mm pro MWCNT. [1]

Výhodou procesu CVD je ekonomická stránka a možnost přípravy různých druhů nanotubic a jejich uspořádání v závislosti na volbě parametrů procesu (katalyzátor, prekurzor, aditiva, teplota, tlak). Další velkou výhodou je čistota produktu, kde se dá na rozdíl od jiných metod docílit téměř 100% podílu uhlíku ve formě nanotrubic. [1, 7, 12]

Nevýhodou je nutnost čištění produktu od zbytků katalytických kovů, které by v případě plnění nanotubic do polymerní matrice mohly s touto maticí chemicky reagovat, což není žádoucí. Co se týče defektů struktury nanotubic, je u SWCNT jejich hustota srovnatelná s hustotou defektů nanotubic vyrobených jinou metodou. V případě MWCNT je hustota defektů u metody CVD o něco vyšší. [1]

Jednou z metod odvozených od metody CVD používající katalyzátor rozptýlený v plynu je metoda HiPco (high-pressure carbon monooxide). U tohoto typu reakce se používá jako katalyzátor železo, jehož shluky částic jsou vytvářeny v průběhu reakce, kdy se za zvýšeného tlaku a teploty v proudícím plynu CO rozkládá $\text{Fe}(\text{CO})_5$. [1]

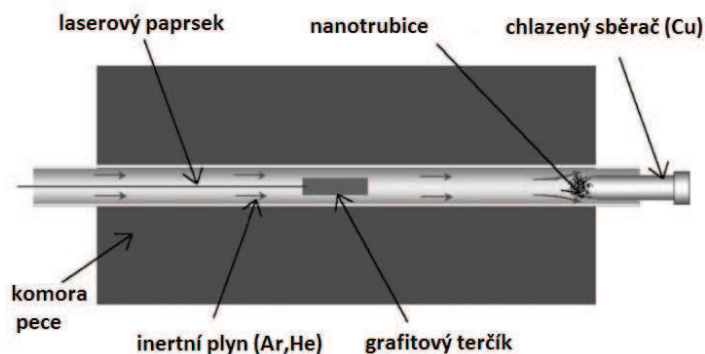
1.3.3 Laserová ablace

Jedná se o metodu, při které svazek vysoce intenzivního elektromagnetického vlnění (laser) dopadá na grafitový terčík umístěný v komoře s atmosférou (Ar, He) o tlaku kolem 500 Torr a teplotou 1200 °C. K výrobě SWCNT je opět nutné dodávat kovový katalyzátor. Ten se do procesu přidá tak, že se kov (Ni, Co) ve formě prášku smíchá s grafitovým práškem a z této směsi se následně vyrobí terčík. Působením záření a vysoké teploty na terčík dochází k vypařování atomů uhlíku, které později vlivem vhodného teplotního gradientu a účinku přidaného katalyzátoru rekombinují na strukturu nanotubic (SWCNT). [1, 13, 14]

Grafitový terčík je umístěn v keramické trubici o průměru cca 25 mm (obvykle SiO_2), kterou proudí inertní plyn (Ar), jež unáší produkty vzniklé působením laseru na terčík. Ty se usazují na vodou chlazený sběrač (Cu), který je umístěn za terčíkem ve směru proudění plynu. Rychlost výroby SWCNT je maximálně 200 mg/h, přičemž množství je stejně jako u obloukového výboje limitováno velikostí grafitového terčíku. [9, 13] Jednoduché schéma zařízení na syntézu CNT pomocí laserové ablace je zobrazeno na obrázku 1.5.

Výkon laserového svazku při použití pulsního laseru se pohybuje kolem 100 kW/cm². Obvykle se při této metodě používá Nd:YAG laser a CO-laser.

Nevýhodou metody je vysoká energetická náročnost, cena výroby a nemožnost výroby nanotubic konkrétního typu. Z celkového objemu produktu je maximálně 65 % tvořeno SWCNT. Zbytek produktu je tvořen uhlíkem tvořícím jinou strukturu než je struktura nanotubic. Tento zbytek se následně odstraňuje spolu se zbytky katalyzátoru některou z metod čištění, které jsou uvedeny v sekci (1.3.4). [1, 7]



Obrázek 1.5: Princip výroby CNT metodou laserové ablace [14]

Ačkoliv má tato metoda také své výhody, jako je například malá hustota defektů, není příliš vhodná pro komerční účely, a proto se od ní v poslední době upouští.

Existují i jiné metody přípravy CNT využívající viditelné elektromagnetické záření. Jedná se například o metodu laserové evaporace, při které je ovšem místo pulzního laseru použit kontinuální laser. Nebo lze CNT připravit dokonce za použití solární pece. V obou těchto případech stačí dosáhnout hodnoty výkonu kolem $0,01 \text{ kW/cm}^2$. [1, 12]

Kromě výše zmíněných metod přípravy existují také jiné metody, které ovšem nejsou k výrobě CNT příliš používány. Jedna z těchto metod je například metoda založená na mletí grafitového prášku pomocí ocelových kuliček (za pokojové teploty - 150 hodin) a následného šestihodinového žíhání v inertním plynu při 1400°C . Dalšími méně frekventovanými metodami je například syntéza plamenem, elektrolýza nebo tepelné zpracování polymerních látek. [7]

1.3.4 Čištění produktů syntézy a separace CNT

Čištění produktů syntézy se týká zejména metod, u kterých vzniká produkt obsahující větší množství uhlíku v jiné formě než ve formě nanotubic. To platí hlavně pro metodu laserové ablace a obloukového výboje. Čištění a případná separace CNT výrazně prodražuje výrobu, a proto se jí využívá pouze pokud to vyžaduje aplikace nebo u výroby v malých objemech. Většina aplikací si žádá čištění produktů syntézy, což znamená oddělení CNT od zbytků kovových katalyzátorů a uhlíkových částic, které tvoří strukturu nanotubic. Některé aplikace ovšem vyžadují i separaci CNT (provádí se u SWCNT), kde je možné v několika krocích vyseparovat CNT s požadovanými vlastnostmi (délka, průměr, chiralita). [1, 15]

Existuje několik způsobů odstranění katalyzátorů a uhlíkových „nečistot“.

Jednoduchá a spolehlivá metoda využívaná především u MWCNT je oxidace za vysoké teploty. Tato metoda využívá vlastnosti CNT, které jsou méně náchylné k oxidaci než zbytek uhlíkaté fáze obsažené v produktu. Metoda je použitelná i u SWCNT, avšak ty musí být před oxidací zbaveny částic katalyzátoru, které by jinak vedly k destrukci nanotubic. K odstranění zbytků katalyzátoru se používá proplachování produktu za zvýšené teploty zředěnou kyselinou dusičnou nebo koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. U MWCNT lze použít také žíhání ve vakuu za teplot $1600\text{--}3000^\circ \text{C}$, kde dochází k odstranění všech nežádoucích

fází, a dokonce ke zvýšení kvality nanotrubic. [1, 15]

Další možností oddělení složek produktu od CNT je využití toho, že CNT mají výrazně větší jeden rozměr než ostatní složky produktu, což také znamená, že mají vyšší sklon k tvoření agregátů (flokulace). Nabízí se zde buď mikro-filtrace produktu rozpuštěného v roztoku, nebo přidání flokulačního činidla a následného odstředění. [1, 8]

Pro aplikace v nano- a mikro- elektronice je například důležité separovat nanotrubice určité délky. K tomu účelu se používají výhradně chromatografické metody, avšak dobré výsledky přináší i kapilární elektroforéza nebo frakcinace tokem v poli. Je však možné separovat nanotrubice na základě jejich průměru, a to za pomoci zeolitů o dané porozitě, které při procesu růstu nanotrubic určí velikost katalytických částic a tím i průměr nanotrubice. Existují také metody separace, jež umožňují třídít CNT dle jejich vodivostních vlastností, což by mohlo mít využití v nanoelektronických zařízeních (tranzistory, logické obvody), nanosenzorech a speciálních kompozitních materiálech. [1, 15]

1.3.5 Mechanismy růstu nanotrubic

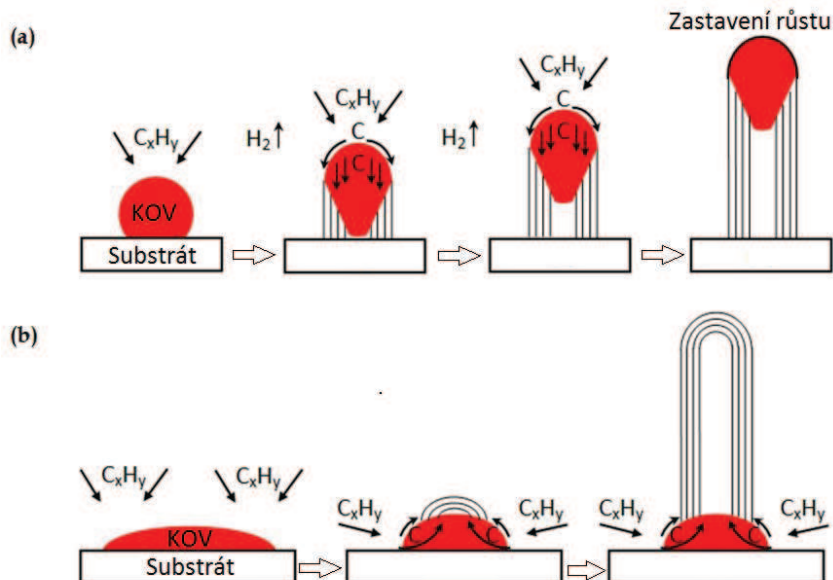
Způsobem vzniku nanotrubic se zabývalo mnoho prací a je snaha jej objasnit již od roku 1991, kdy byly CNT poprvé pozorovány. Porozumění tomuto mechanismu je velmi důležité, a to především z důvodu možnosti jej řídit a dosáhnout tak lepších výsledků při výrobě. Existuje několik různých modelů objasňujících růst CNT, avšak vědci nejsou jednotní v názoru, který z nich je nejbližší skutečnosti. Ačkoliv se někdy hovoří o CNT jako o stočené grafénové rovině, neznamená to však, že tímto způsobem CNT vznikají. Jak již bylo řečeno, v každé z metod výroby CNT se uhlík nejprve nachází v plynné fázi a později tvoří solid ve formě nanotrubic.

Jedním z nejvíce používaných a uznávaných modelů vzniku a růstu CNT je tzv. VLS model (vapor-liquid-solid). Tento model vysvětluje proces následovně. Při kontaktu uhlovodíku s kovovým katalyzátorem za vysoké teploty dochází k rozkladu uhlovodíku, což je exotermický děj. Po rozkladu uhlovodíku se uhlík rozpouští v kovovém katalyzátoru a spolu tvoří tekutou částici karbidu. Kvůli teplotnímu a koncentračnímu gradientu začne uhlík precipitovat a vytvoří tak zárodek CNT obklopující katalytickou částici (endotermický děj). Dále jsou možné dvě varianty růstu. [16, 17]

První z nich je tzv. „tip growth“, která nastává, pokud je slabá vazba mezi katalytickou částicí a substrátem (kontaktní úhel je ostrý). Uhlovodík se potom rozkládá na vrcholu katalytické částice a uhlík difunduje přes tuto částici, což vede k růstu nanotrubice. Při tomto růstu se celá katalytická částice „zvedá“ od substrátu a zůstává ve špici nanotrubice. Pokud není horní povrch katalytické částice plně pokryt uhlíkem, může se uhlovodík dále rozkládat, uhlík dále difunduje a růst trubice pokračuje. V opačném případě dochází k zastavení růstu. [16, 17]

Druhá z variant je tzv. „base growth“ (nebo také root-growth), který nastává při silné interakci katalytické částice se substrátem (kontaktní úhel je tupý). K dekompozici uhlovodíku zde na rozdíl od první varianty dochází u spodního okraje katalytické částice. Uhlík precipituje a opět difunduje na horní okraj katalytické částice, kde vytvoří „kupoli“, na kterou se v průběhu reakce navazují další atomy uhlíku a tím celá trubice roste. Jelikož má katalytická částice silnou vazbu se substrátem, zůstává k němu v průběhu růstu připoutaná. Růst nanotrubice končí v okamžiku, kdy je další posunutí celé nanotrubice energeticky nevýhodné.

Obě základní varianty modelu VLS jsou znázorněny na obrázku 1.6, kde a) je varianta „tip growth” a b) varianta „base growth”. [16, 17, 18]



Obrázek 1.6: Schéma modelu VLS. a) „tip growth”, b) „base growth” [17]

Dalším modelem uváděným v literatuře je například SLS model (solid-liquid-solid), který byl vytvořen na základě experimentů při výrobě CNT pomocí laserové ablace. Tento model se od předchozího modelu liší tím, že nepředpokládá růst nanotubic již v raném stadiu, kdy je uhlík v plynné formě, ale až po vzniku agregátů nanočástic, ve kterých jsou obsaženy zárodky nanotubic. Tyto agregáty potom reagují s katalytickým kovem v tekutém stavu, rozpouští se v něm a opět precipitují ve formě CNT. Schéma toho procesu je znázorněno na obrázku 1.7. Toto schéma je rozděleno do tří kroků. Krok 1 ukazuje katalytickou částici a agregáty nanočástic uhlíku, které se na katalytickou částici přichytí. Krok 2 znázorňuje vznik směsi uhlíku a kovu a navázání zárodků CNT na povrch této směsi. Krok 3 znázorňuje vznik samotných CNT. [16]



Obrázek 1.7: Model růstu Solid-Liquid-Solid (SLS) [16]

1.4 Funkcionalizace CNT

I když mají CNT jedinečnou strukturu a vlastnosti, při jejich aplikaci v různých odvětvích však někdy není možné tyto výtečné vlastnosti plně využít. Příkladem mohou být aplikace v nanoelektronice, kde se setkáváme s problémem shlukování SWCNT do svazků, nebo při uplatnění CNT jakožto plniva nanokompozitů s polymerní maticí, kde také dochází k tvorbě agregátů a navíc zde dochází pouze ke slabé vazbě na rozhraní CNT a matrice (van der Waalovy síly), což neumožňuje plné využití tuhosti CNT. [1]

Tyto problémy při využití CNT řeší právě jejich funkcionlizace. Jedná se o proces, při kterém se na povrchu CNT vytvoří jiné chemické vazby než sp^2 vazba C-C, kterou jsou vázány všechny atomy uhlíku ve struktuře CNT. To vede k modifikaci povrchu CNT, na kterou je pak možné navázat atomy, molekuly, různé funkční skupiny, či polymerní řetězce. [1, 19] Obecně platí, že čím větší křivost povrchu, tím snadnější bude nahradit kovalentní sp^2 vazbu jinou vazbou. Největší reaktivitu mají podle tohoto pravidla fullereny (největší křivost). Co se týká CNT, mají nižší reaktivitu než fullereny, ale vyšší reaktivitu než grafit. CNT s menším poloměrem budou reaktivnější než CNT s větším poloměrem. Pokud bereme v úvahu rozdílné zakřivení povrchu CNT v různých částech trubice, je zřejmé, že bude k funkcionlizaci snadněji docházet na koncích nanotrubic (polovina fullerenu). Ke snadnějšímu navázání atomů či molekul na povrch CNT bude také docházet v místech defektů struktury CNT. A to jak na otevřeném konci CNT, tak na defektech v pravidelném šestiúhelníkovém uspořádání atomů uhlíku (pěti- či sedmiúhelníky). [1]

Funkcionlizace CNT se rozděluje na dvě základní metody:

- kovalentní funkcionlizace,
- nekovalentní funkcionlizace.

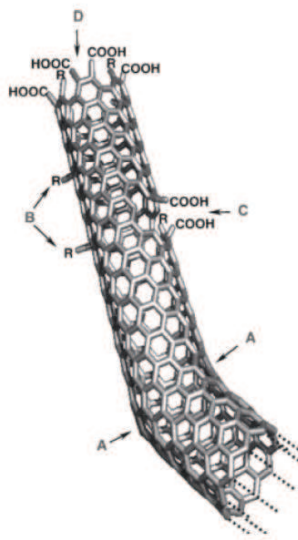
1.4.1 Kovalentní funkcionlizace

Základní myšlenkou kovalentní funkcionlizace je vznik kovalentní vazby mezi CNT a funkční skupinou. Kovalentní funkcionlizace lze také rozdělit na přímou kovalentní funkcionlizaci a nepřímou kovalentní funkcionlizaci. K přímé kovalentní funkcionlizaci dochází na stěnách CNT vlivem defektu struktury, kde dochází ke změně typu vazby ($sp^2 \rightarrow sp^3$), což způsobí vznik volné vazby na povrchu CNT. Nepřímá kovalentní funkcionlizace využívá přítomnost karboxylových skupin (-COOH) navázaných na volných koncích CNT a na jejich strukturních defektech. Karboxylové skupiny se vážou na CNT v průběhu oxidace, což znamená zejména v průběhu čištění produktu syntézy (viz sekce 1.3.4). [20, 21, 22] Na obrázku 1.8 je vyobrazena SWCNT s defekty struktury a na nich navázanými skupinami.

Základem kovalentní funkcionlizace je vznik funkční skupiny (-F, -OH, -COOH) vázané na povrch CNT, kterou je pak možno modifikovat a navázat na ni jiné skupiny molekul či polymerní řetězec. Tyto procesy vždy vedou k vytvoření defektů struktury CNT, což znamená zhoršení jejich mechanických a vodivostních vlastností. Někdy dokonce dochází k porušování CNT, které se dělí na kratší fragmenty. [21, 23]

Existuje několik způsobů navázání funkčních skupin na povrch CNT. Jednou z těchto metod je fluorinace, u níž dochází za zvýšené teploty a přítomnosti plynného fluoru k navázání fluoru na uhlík a vzniku vazby C-F. Tato vazba nemá příliš vysokou vazebnou energii a atom

fluoru tak může být při následné modifikaci nahrazen například alkylovou, hydroxylovou či aminovou skupinou. Dalšími metodami přímé kovalentní funkcionlizace jsou například cykloadice, hydrogenace, chlorinace či brominace. [24]

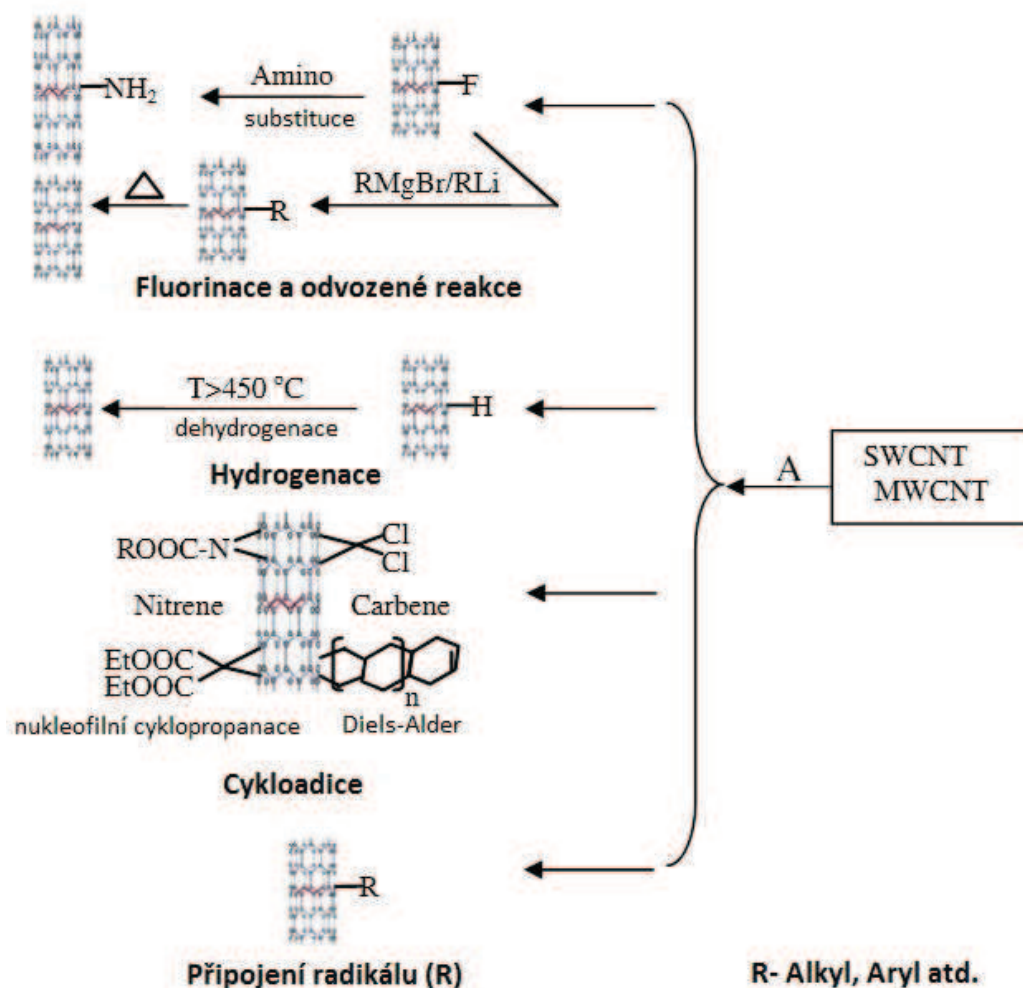


Obrázek 1.8: SWCNT se strukturními defekty a navázanými skupinami. A- místa 5-7 defektů (ohyb CNT), B- vznik sp^3 vazby, C- skupiny $-COOH$ v místě vakance (po oxidaci), D- skupiny navázané na volném konci SWCNT [20]

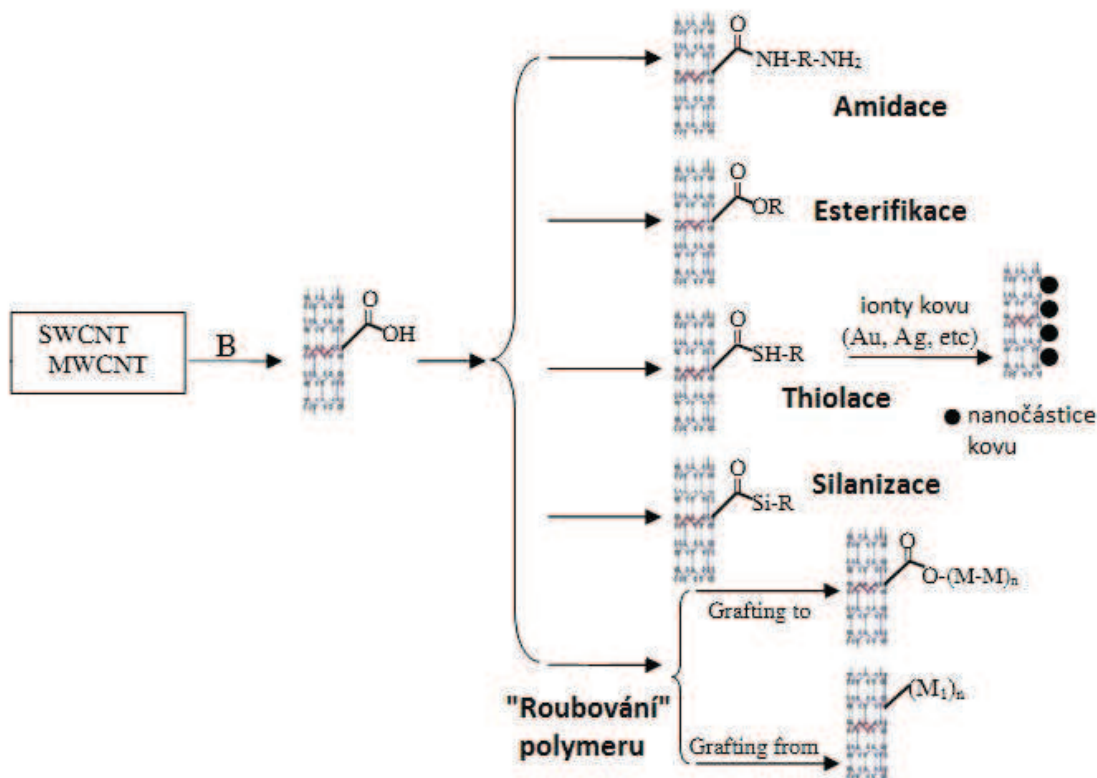
Funkcionlizace CNT lze docílit i nepřímou kovalentní metodou, jež je často označována „defect functionalization” tj. navázání funkčních skupin na místa defektů struktury CNT. K vytvoření strukturních defektů CNT se obvykle používá oxidace CNT v silných kyselinách (HNO_3 , H_2SO_4). Další možností oxidace CNT je například oxidace za použití $KMnO_4$, plazmatu nebo ozónu. Na vzniklé defekty se mohou navázat funkční skupiny jako například karboxylová, fenolová, karbonylová, hydroxylová či esterová. [20, 25] S těmito skupinami je možné dále pracovat a jejich modifikací dostaneme plně funkcionlizované CNT. Možnosti modifikací je hned několik a liší se chemismem výchozí skupiny (látky) navázané na CNT. Jednou z těchto možností je tzv. roubování polymeru, kde se na CNT prostřednictvím přítomné karboxylové skupiny naváže polymerní řetězec. [20]

Roubování polymerních řetězců na CNT se dělí na dvě skupiny reakcí. U první z nich (tzv. „grafting to”) reagují koncové skupiny polymerních řetězců s funkčními skupinami navázanými na CNT. Výsledkem je vznik vazby mezi CNT a polymerním řetězcem. U druhého typu této funkcionlizace (tzv. „grafting from”) dochází k vytvoření polymerního řetězce (polymerace) díky iniciační skupině navázané na CNT. Výhoda typu „grafting from” je v tom, že zde není tak limitována délka řetězce sterickými silami jako u typu „grafting to”, což vede ke vzniku CNT s navázanými polymerními řetězci, které mají vysokou molekulovou hmotnost. Toho může být využito při výrobě kompozitních materiálů s polymerní maticí, neboť ty pak budou obsahovat vysoké procento „naroubovaných” polymerních řetězců. [26] Proces „grafting from” má další výhodu v tom, že je možno touto metodou naroubovat více druhů polymerů než u „grafting to” procesu. [1]

Kovalentní (někdy označovaná jako chemická) funkcionizace je vždy spojována s defekty ve struktuře CNT. Tyto defekty vedou ke snížení pevnosti a modulu pružnosti CNT. [27, 28] Avšak v případě kompozitních materiálů s polymerní matricí se tato funkcionizace na úkor snížení napěťových charakteristik vyplatí, neboť je zde lepší přenos zatížení na rozhraní CNT/matrice a hodnoty napěťových charakteristik kompozitního materiálu se zvýší. [26] Na obrázcích 1.9 a 1.10 jsou uvedeny možnosti přímé i nepřímé kovalentní funkcionizace.



Obrázek 1.9: Možnosti přímé kovalentní funkcionizace CNT [24]



Obrázek 1.10: Možnosti nepřímé (defektní) kovalentní funkcionalizace CNT [24]

1.4.2 Nekovalentní funkcionalizace

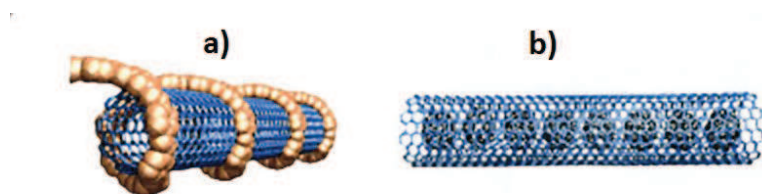
Na rozdíl od kovalentní funkcionalizace při nekovalentním typu funkcionalizace nedochází ke tvorbě defektů struktury CNT či úplnému rozpadu (dělení) CNT na menší části. Díky tomu nenastává pokles mechanických či vodivostních vlastností. V některé literatuře se tato funkcionalizace objevuje pod pojmem fyzikální funkcionalizace nebo také adsorpce. [1, 24]

Základním principem nekovalentní funkcionalizace je opět navázání určitých molekul na povrch CNT. V tomto případě, jak již název napovídá, však nedochází k vytvoření kovalentní vazby, ale skupiny molekul jsou k CNT poutány díky slabým vazebným interakcím (Van der Waalsovy síly) a $\pi - \pi$ interakcím mezi CNT a řetězcem polymeru obsahujícím aromatické prstence. Tyto interakce způsobují „obalení“ CNT molekulami látky určené k funkcionalizaci. To mohou být například aromatické sloučeniny, polymerní řetězce obsahující aromatické skupiny nebo povrchově aktivní látky (surfaktanty). Dále se také mohou na CNT tímto způsobem navázat například jednoduché sacharidy a polysacharidy. Tento způsob nekovalentní funkcionalizace, při kterém se molekuly cizí látky obalí kolem CNT, se někdy označuje jako exohedrál ní funkcionalizace. [1, 24]

Speciálním typem nekovalentní funkcionalizace je tzv. endohedrál ní funkcionalizace. U tohoto typu funkcionalizace jsou molekuly či nanočástice různých látek vloženy přímo do dutiny CNT. K tomu, aby se toto „plnivo“ dostalo do dutiny CNT, je zapotřebí přítomnost defektů,

nebo otevření konce CNT. Typickým příkladem „plniv“ při endohydrální funkcionalizaci jsou nanočástice ušlechtilých kovů (Ag, Au, Pt) či fullereny C_{60} . Pro speciální účely lze však CNT naplnit i jednoduchými proteiny nebo DNA. [24]

Nekovalentní funkcionalizaci lze využít například při disperzi CNT v roztocích či v kompozitních materiálech, neboť obalení CNT povrchově aktivními látkami zabraňuje tvorbě agregátů. Endohedrálční funkcionalizace zase najde využití v například v nanobiotechnologiích či v nanozařizích. [20, 24] Na obrázku 1.11 jsou zobrazeny modely CNT funkcionalizované pomocí nekovalentní funkcionalizace.



Obrázek 1.11: Nekovalentní funkcionalizace. a) exohedrálční, b) endohedrálční [20]

1.5 Použití

CNT jsou považovány za materiál budoucnosti. Předpovídá se jejich široké uplatnění v mnoha oblastech lidské činnosti. Od objevení CNT v roce 1991 se velké množství vědeckých prací zabývalo otázkou jejich použití. Nejvíce diskutované či již uskutečněné aplikace jsou uvedené v následujících odstavcích.

1.5.1 CNT jako plnivo do kompozitů

Vysoká pevnost a pružnost CNT (E kolem 1 TPa, pevnost až 60 GPa) z nich dělá ideální plnivo kompozitních materiálů, a to zejména pro kompozitní materiály s polymerní maticí. Kromě zpevňujícího efektu poskytují CNT také zvýšení elektrické a tepelné vodivosti kompozitního materiálu. U kompozitů plněných CNT však často bývá problém s nerovnoměrnou disperzí CNT v matici, která je z hlediska mechanických i vodivostních vlastností velmi důležitá. Tento problém může být řešen pomocí speciálních postupů přípravy kompozitního materiálu, či modifikací povrchu CNT. Modifikace povrchu CNT také umožňuje vznik vazby mezi polymerní maticí a CNT, což umožňuje efektivnější přenos napětí mezi plnivem a maticí. [1]

Přidáním CNT do polymerní matrice tedy mohou vznikat vodivé polymery či různé druhy pevných a pružných polymerních materiálů, které mohou mít uplatnění v letectví a kosmonautice, sportovních a medicínských pomůckách atd. Kompozity s polymerní maticí plněné CNT se také dají využít jako nehořlavé či antistatické nátěrové hmoty. Další aplikací CNT kompozitů s polymerní maticí mohou být různé membrány pro separaci určitých molekul.

CNT jsou použitelné také jako plnivo kompozitních materiálů s keramickou maticí, kde mohou zvyšovat lomovou houževnatost keramiky aniž by snižovaly její pevnost. [29, 30]

1.5.2 Použití v AFM a STM mikroskopii

Díky malým rozměrům, tvaru, skvělé elektrické vodivosti a pružnosti jsou CNT vhodným materiálem na sondy malých rozměrů. Příkladem můžou být hroty používané v mikroskopii AFM a STM. CNT mají ostřejší zakončení než běžně používané hroty, což vede k lepšímu rozlišení. Díky vysoké pružnosti jsou také CNT odolnější vůči poškození. CNT hroty jsou také vhodné ke studiu DNA, proteinů a různých biologických preparátů. Z hlediska kvality rozlišení by bylo ideální vytvořit hrot z krátkého segmentu CNT, neboť dlouhé CNT mají sklon k vibracím, které rozlišení mikroskopu zhoršují. [2, 29]

Také je možné využít CNT jako nástroje k modifikaci povrchu. Při připojení dvou CNT na hrot AFM mikroskopu je možno sestavit „nanopinzetu“, kterou lze manipulovat se strukturami malých velikostí na povrchu vzorku. CNT hroty jsou vhodným nástrojem pro nanolitografii pomocí AFM. [29]

1.5.3 Zdroje elektronů

Kombinace mimořádných vlastností, jako jsou elektrická vodivost, nanorozměry a chemická stabilita, dělá z CNT vhodný zdroj elektronů pro elektronové mikroskopy, zesilovače mikrovln, osvětlovací prvky či ploché displeje. CNT se řadí do skupiny tzv. studených zdrojů, u kterých není nutno k emisi elektronů dosáhnout vysokých teplot. Oproti konvenčním studeným zdrojům mají navíc CNT o jeden až dva řády nižší napětí ($V/\mu m$), které je nutné dodat, aby vznikl proud elektronů o určité hustotě (mA/cm^2), a jsou stabilní i při dosažení vysoké proudové hustoty. Pro použití CNT jako zdroje elektronů u plochých displejů je nutná rovnoměrnost emise. Ta záleží na uspořádání CNT a jejich geometrii. Existují speciální metody, které umožňují přípravu CNT zdrojů s rovnoměrnou emisí elektronů. [29, 30]

1.5.4 Baterie

Běžně používané akumulátory se skládají z katody, jež je většinou vyrobena z oxidů přechodných kovů (Li_xCoO_2 , Li_xMnO_4) a z uhlíkové anody. Kapacita takovýchto baterií je dána maximální koncentrací Li navázaných na anodě. Pro uhlíkovou anodu je limitní koncentrace Li v uhlíku při vzniku sloučeniny LiC_6 , což odpovídá 372 mAh/g. Slibným krokem ke zlepšení kapacity Li-ion baterií by mohlo být použití CNT jako materiálu anody. Díky vhodnému tvaru CNT se ionty Li mohou hromadit ve vnitřních prostorách CNT, což vede k vysoké koncentraci Li iontů a zvýšení kapacity baterie až na 660 mAh/g. Zvýšení kapacity až na 1000 mAh/g bylo dosaženo při použití SWCNT, jež byly rozebrány pomocí kuliček na drobnější segmenty. [29]

Vysokou adsorpci různých látek na CNT lze využít například také pro úschovu energie prostřednictvím navázání vodíku. Vodík je dnes skladován v plynném či kapalném skupenství. Plynný vodík je skladován v tlakových nádobách a kapalný v kryogenních nádobách při teplotě $-252\text{ }^{\circ}C$. Bezpečným typem skladování vodíku je metoda využívající sloučenin vodíku a kovů - hydridů kovů. Při této metodě není nutné používat vysoké tlaky či nízké teploty. [31] Metoda, při které se využívá adsorpce vodíku na CNT je zatím ve vývoji. Experimenty zabývající se touto tematikou však ukazují slibné výsledky, kde adsorpce vodíku na CNT dosahuje hodnot až 20 hm%. [29]

1.5.5 Další možnosti využití CNT

Jednou z oblastí, kde by se CNT mohly uplatnit ve větší míře, je medicína. V této oblasti by CNT mohly posloužit jako nanobiosenzory, nanokatetry, látka podporující růst kostí či nosiče různých látek (léků, enzymů, proteinů atd.). Dokonce by se jednou pomocí CNT mohla vyrábět syntetická svalová hmota. V poslední době se velké množství vědeckých prací zaměřuje na možné dopady CNT na lidské tělo. Hodně se diskutuje o toxicitě CNT pro některé typy buněk lidského těla. [2, 29]

Podobné uplatnění jako v medicíně mohou mít CNT i v chemickém průmyslu, kde by také mohly být využívány ve formě chemických senzorů, nosičů aktivních látek a katalyzátorů, molekulárních separátorů a různých druhů nanofiltrů.

Další možností využití trubicovitého profilu CNT je při výrobě nanodráťů. Rovné CNT s otevřenými konci zde slouží jako určitá forma, jež udává svým průměrem průměr nanodráty. První úspěšné pokusy v této oblasti byly provedeny již dva roky po objevu CNT, kdy bylo do vnitřního prostoru CNT vpraveno olovo v tekutém stavu, které zde ztuhlo a vytvořilo nanodrát o průměru 1,2 nm. [2, 29]

Kapitola 2

Polyuretany

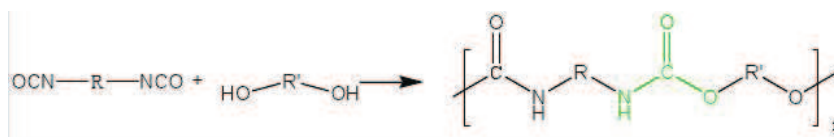
2.1 Úvod

Polyuretan (PU) byl poprvé připraven již v roce 1937, a to v laboratořích společnosti I. G. Farben v Leverkusenu (Německo). O jeho výrobu se postaral Otto Bayer a jeho spolupracovníci, kteří usilovali o vyvinutí nového syntetického materiálu v podobě vláken. Nový materiál (PU) nebyl však společností považován za perspektivní, a proto se jím dále příliš nezabývala. Na konci roku 1938 byl vydán patent na přípravu polyuretanu týmu vědců kolem Heinricha Rinkeho. Na trh se dostaly PU materiály ve 40. letech, a to především ve formě tuhých pěn a elastomerů. Od té doby se výroba polyuretanových materiálů rychle rozvíjela a k velkému rozkvětu došlo po druhé světové válce. První PU materiály měly komerční označení Igamid® a Perlon® (PU ve formě vláken). Dnes je PU velice rozšířeným materiálem, který díky široké škále vlastností nachází uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích. [32, 33, 34]

2.2 Výroba

Výroba PU je komplexní úlohou, neboť existuje velké množství materiálů, které lze označit jako PU, a tyto materiály se někdy výrazně liší složením a uspořádáním polymerního řetězce. Základním stavebním kamenem materiálů označovaných jako PU je uretanová skupina (-NH-CO-O-). Pokud se tato skupina nachází v řetězci a periodicky se opakuje, lze pak tuto látku označit jako PU. [35]

Základní metodou přípravy PU je polyadice isokyanátů (diisokyanátů) s polyolem (diolem). Principem této polyadice je reakce funkční skupiny isokyanátu -N=C=O s hydroxylovou skupinou -OH . Schéma vzniku polyuretanu polyadicí diisokyanátu a diolu je znázorněno na obrázku 2.1. Zelenou barvou je zde označena uretanová skupina charakterizující PU materiály. Při této jednoduché reakci nedochází ke vzniku žádných vedlejších produktů, přičemž produktem reakce je pouze PU a uvolněné teplo. Obvykle se při výrobě PU přidávají pro zlepšení vlastností různá aditiva a reakce někdy probíhá za přítomnosti katalyzátorů. [33]

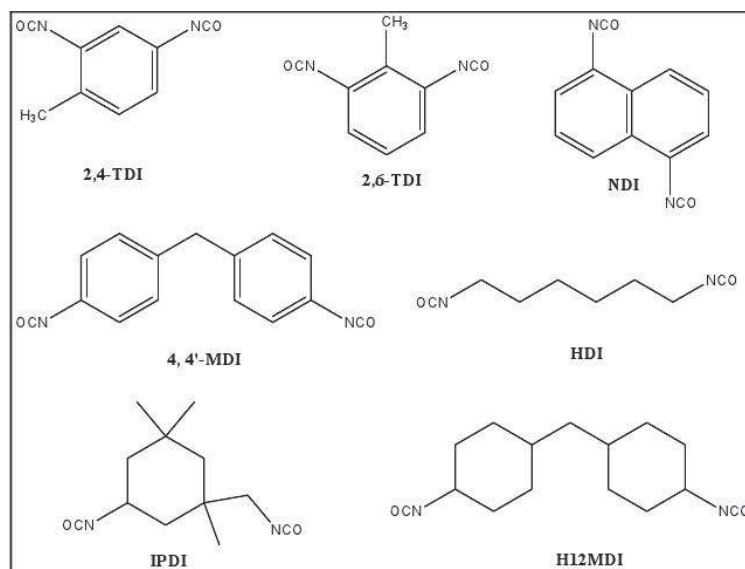


Obrázek 2.1: Polyadice diisokyanátu a diolu [33]

2.2.1 Isokyanáty

Jak již bylo řečeno, jsou isokyanáty spolu s dioly (či polyoly) základní složkou výroby PU materiálů. Hlavní charakteristikou isokyanátů je přítomnost skupiny $-N=C=O$. Isokyanáty mohou být alifatické, polyalifatické, aromatické či polyaromatické. Příklady možných isokyanátů používaných při výrobě PU a jejich zjednodušené racionální konstituční vzorce jsou uvedeny na obrázku 2.2. Reaktivita skupiny $-N=C=O$ je dána dvěma dvojnými vazbami a kladným charakterem přítomného atomu uhlíku. Aromatické isokyanáty jsou obecně reaktivnější než ty alifatické. V případě přítomnosti více funkčních skupin (např. diisokyanáty) ovlivňuje reaktivitu také jejich vzájemné umístění. [33]

Pro různé aplikace PU materiálů se k jejich výrobě používají různé isokyanáty. Charakter obou výchozích látek polyadice totiž má výrazný vliv na vlastnosti vzniklého PU. Například při použití isokyanátu s koncovou vinylovou skupinou dochází ke vzniku příčných vazeb mezi řetězcí, což vede k zesíťování vzniklého PU. [32, 33]



Obrázek 2.2: Isokyanáty používané při výrobě PU materiálů [33]

2.2.2 Polyoly

Druhou složkou nezbytnou při výrobě PU jsou polyoly – polymerní látky obsahující více hydroxylových skupin $-OH$. Polyoly mohou také spolu s hydroxylovou skupinou obsahovat například esterovou, amidovou či etherovou skupinu. Charakter výchozího polyolu stejně

jako charakter isokyanátu výrazně ovlivňuje vlastnosti produktu. Pokud je například výchozí polyol vysoce rozvětvený, syntézou vzniká tuhý PU s dobrými izolačními vlastnostmi. Je-li výchozí polyol málo rozvětvený, dochází ke vzniku elastického PU s malou odolností vůči chemikáliím. Často používanými polyoly jsou esterové polyoly (PEP), které se připravují reakcí glykolů a dikarboxylové kyseliny. Dalším polyolem používaným k výrobě PU je polyetherový polyol (PETP), jež je levnější než PEP a vede ke vzniku PU s nízkou teplotou skelného přechodu T_g . Pro výrobu PU nátěrových hmot se obvykle používá akrylátový polyol (ACP). [32, 33]

2.2.3 Aditiva

Mimo hlavních výchozích látek se při syntéze PU používají přísady (aditiva), které buď ovlivňují samotnou reakci (katalyzátory), nebo výsledný produkt (plniva, barviva, retardéry hoření, látky způsobující zesítnění PU, látky podporující vznik dlouhých řetězců atd.).

Katalyzátory slouží k modifikaci samotné reakce (zvýšení rychlosti reakce, aktivace určitých skupin). Jako katalyzátory se v těchto reakcích používají nejčastěji alifatické nebo aromatické uhlovodíky s aminovými skupinami, organokovové sloučeniny, soli karboxylové kyseliny nebo fenoly.

Zajímavou skupinou aditiv přidávaných do reakce jsou látky podporující síťování a prodlužování řetězců. K tomuto účelu se běžně používají polyoly s nízkou molekulovou hmotností a s více funkčními skupinami (např. 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol). Další významnou skupinou aditiv jsou zpěňovací aditiva, které se používají při výrobě PU pěn (CO_2), trichlormonofluormethan, trichlortrifluorethan). [33, 34]

2.3 Vlastnosti a použití

Vlastnosti PU materiálů silně závisí na jejich struktuře. Jelikož lze připravit velmi široké spektrum PU materiálů, je logické, že spektrum jejich mechanických, fyzikálních a chemických vlastností bude taktéž velmi široké. PU materiály mohou mít charakter termoplastů, ale i termosetů. Typy polyuretanových materiálů se dělí na několika skupin, které se výrazně liší vlastnostmi a uplatněním. V následujících odstavcích budou probrány nejběžnější skupiny PU materiálů právě z hlediska vlastností a použití.

2.3.1 Tuhé PU pěny

Jedná se typ PU pěn, jejichž struktura je tvořena uzavřenými póry, ve kterých mohou být uzavřeny různé druhy plynů (dle technologie přípravy). Tuhé polyuretanové pěny jsou hojně využívány v aplikacích, kde je zapotřebí kvalitního tepelného izolátoru. Tuhé PU pěny vykazují velmi nízkou tepelnou vodivost. Vzhledem k jejich nízké hustotě ($30\text{--}100\text{ kg/m}^3$) a poměrně vysokým hodnotám pevnostních vlastností jsou tuhé PU pěny použitelné i jako nosné izolační prvky či izolační prvky odolné proti otěru. Použití těchto PU pěn je v rozmezí teplot od kryogenních teplot (až $-196\text{ }^\circ\text{C}$) až po cca $200\text{ }^\circ\text{C}$. Tyto pěny jsou také voděodolné a slouží jako bariéra proti vlhkosti.

Tuhé PU pěny nacházejí uplatnění v různých chladicích zařízeních pracujících s kryogenními či vyššími teplotami, dále se tuhé PU pěny používají jako tepelná izolace budov. [36, 37, 38]

2.3.2 Pružné PU pěny

Na rozdíl od tuhých PU pěn mají pružné PU pěny otevřené póry, což umožňuje, aby vzduch při stlačení procházel skrz materiál. Podobně jako tuhé PU pěny mají i pružné pěny nízkou hustotu a nízkou tepelnou vodivost. Dále jsou odolné vůči většině rozpouštědel, ale špatně odolávají působení silných kyselin a alkálií. Jednou z významných vlastností pružných PU je schopnost pohlcovat zvukové vlny. Pružné PU pěny jsou použitelné až do teplot cca 100 °C, avšak při deformaci za vyšších teplot může dojít k jisté degradaci materiálu, což způsobí trvalou deformaci PU pěny. Při většině aplikací, kde se pružné PU pěny používají, však k deformaci za vysokých teplot nedochází.

Pružné PU pěny nachází uplatnění hlavně v textilním a nábytkářském průmyslu, kde jsou z tohoto materiálu vyrobené různé druhy matrací, sedacích souprav, polštářů, koberec, sedadel automobilů apod. Dále se tyto pěny využívají jakožto obalové materiály při přepravě různých druhů výrobků. [34, 36]

2.3.3 Termoplastický PU (TPU)

Jedná se o typ PU elastomeru, který vykazuje termoplastické chování, což znamená, že ho lze opakovaně tvarovat za zvýšených teplot. Existuje několik typů termoplastických PU materiálů (polyetherové, polyesterové, aromatické či alifatické TPU). Základní struktura TPU je však pro všechny typy stejná a je složena z tzv. tvrdých a měkkých částí řetězce. Měkká část řetězce je tvořena polyoly (dioly) a určuje elasticitu kopolymeru, zatímco tvrdá část se skládá z izokyanátů a aditiva podporujícího růst řetězců a určuje tvrdost a pevnost tohoto kopolymeru. Tvrdé segmenty řetězce jsou obvykle uspořádány do bloků, které se za vyšší teploty rozpadají a umožňují tak tvarování TPU (termoplasticita). Při ochlazení se opět tyto bloky tvrdých částí řetězce vytvoří. Výhodou TPU je možnost použití technologií výroby jako například extruze, injekční vstřikování, vyfukování či odlévání do forem. Vlastnosti TPU jsou závislé na chemickém složení, typu aditiv a poměru tvrdých a měkkých částí řetězce. Obecně však TPU vykazuje vysokou odolnost vůči abrazi, vysokou houževnatost (i při nízkých teplotách), vysokou elasticitu, chemickou stabilitu při styku s oleji, lubrikačními látkami a mazadly a jsou odolné vůči většině rozpouštědel. [35, 39, 40]

Díky těmto vlastnostem a hlavně díky možnosti celkem jednoduchého tvarování tohoto materiálu je TPU z hlediska použití velice univerzální. Z termoplastického PU se vyrábí různé druhy hadic, těsnění, obalů kabelů, sportovních pomůcek, obuvi, nástrojů používaných v medicíně, potahů apod. V mnoha aplikacích také TPU nahradil PVC. [35, 39, 40]

Další využití nachází TPU jako materiál vhodný k povrchovým úpravám různých druhů výrobků. Povlaky z TPU jsou odolné vůči abrazi, chrání kovové povrchy před korozním napadením, zvyšují lesk povrchu a déle zachovávají jeho barvu.

2.3.4 Lepidla na bázi PU

Existuje mnoho různých typů lepicích hmot na bázi polymerních materiálů. Tyto lepicí hmoty spojují materiály na základě vytvoření mezimolekulární vazby mezi lepidlem a substrátem. Nejběžnějším polymerním materiálem používaným k výrobě lepidel na bázi polymerů je PU a to díky vysoké adhezi, dobré odolnosti vůči atmosférickým vlivům a pružnosti. Velká chemická rozmanitost PU pojiv nabízí velmi širokou škálu vlastností a s tím souvisejících aplikací tohoto materiálu. PU lepidla mohou být jednosložková, či dvousložková, přičemž jsou dále děleny na skupinu obsahující organická rozpouštědla, skupinu bez rozpouštědel a skupinu lepidel, která využívá jako rozpouštědla vodu. Vytvrzení dvousložkových lepidel probíhá při reakci přítomných složek. U jednosložkových PU lepidel se vytvrzení uskutečňuje reakcí lepidla se vzdušnou vlhkostí, nebo zvýšením teploty. PU lepidla však vykazují jistý účinek ihned po aplikaci (před úplným vytvrzením), tudíž zde do jisté míry odpadá nutnost mechanického spojení dílů. [36, 41, 42, 43]

PU lepidla jsou vhodná k lepení různých materiálů, například dřeva, plastů, skla či betonu.

Kapitola 3

Kompozitní materiály s polymerní matricí plněné CNT

3.1 Příprava materiálu

Přípravu kompozitních materiálů polymer/CNT lze rozdělit na několika typů. CNT mohou být smíchány buďto přímo s polymerním materiálem, a to buď v kapalném nebo pevném stavu, nebo mohou být nejprve smíchány s rozpouštědlem.

V této kapitole budou blíže charakterizovány nejběžnější metody přípravy těchto kompozitů.

3.1.1 Smíchání roztoků

Tato metoda sestává ze tří hlavních kroků:

- disperze CNT ve vhodném rozpouštědle,
- smíchání polymerní látky s CNT rozptýlenými v rozpouštědle,
- odpařování rozpouštědla vedoucí ke vzniku kompozitního materiálu polymer/CNT.

V prvním kroku této metody je tedy žádoucí docílit co možná nejrovnoměrnější disperzity CNT v rozpouštědle. Splnění tohoto cíle je obtížné, neboť CNT se ve většině rozpouštědel těžko rozptylují a daleko častěji tvoří agregáty. Proto se často do roztoku přidávají povrchově aktivní látky, jež pomáhají zabránit vzniku agregátů CNT. Hydrofobní část povrchově aktivní látky adsorbuje na povrch CNT a hydrofilní část způsobuje vznik odpuzivých sil mezi jednotlivými CNT. V prvním kroku přípravy pomocí metody míchání roztoků se také velmi často používá mechanické narušení agregátů CNT. Toho je možno docílit několika způsoby:

- Míchání pomocí ultrazvuku - využívá energii ultrazvukových vln, které průchodem materiálu narušují agregáty CNT, což vede k lepší disperzitě CNT v matrici. Metoda je použitelná v případě míchání látek s nízkou viskozitou, což roztok CNT v rozpouštědle obvykle splňuje. Běžně se při této metodě separace CNT v roztoku využívá ultrazvukové vlnění o frekvenci kolem 20 kHz s výkonem do 100 W, přičemž se v některých případech musí míchaný roztok chladit, neboť zde dochází vlivem průchodu ultrazvuku ke generaci

tepla, které by mohlo určitým způsobem degradovat látky obsažené v roztoku. Vlivem dlouhého míchání či vysokých výkonů ultrazvuku může také dojít ke vzniku defektů ve struktuře CNT, jež vedou ke zhoršení jejich mechanických a vodivostních vlastností. [24]

- Míchání pomocí magnetické míchačky - využívá klasické magnetické míchátko. Tato metoda nedosahuje tak dobré disperzity CNT jako ultrazvukové míchání, je však jednodušší a pro základní mísení komponent v roztoku plně postačí. Ve většině případů se roztok nejprve míchá po dobu několika hodin pomocí magnetického míchátko a následně je po dobu několika minut podroben ultrazvukovému míchání jakožto dokončovací operaci zaručující vysokou disperzitu CNT v polymerní matrici.

V druhém kroku se CNT rozptýlené v rozpouštědle smíchá s polymerní látkou, která může být také rozpuštěna v rozpouštědle. Celý proces se může odehrávat za pokojových či zvýšených teplot. Následným vypařením rozpouštědla vzniká žádoucí kompozitní materiál. Kromě vypařování rozpouštědla lze také k separaci kompozitního materiálu polymer/CNT využít precipitaci, ke které dochází, jestliže smícháme roztok s kapalinou, která je mísitelná s rozpouštědlem, avšak polymerní látka se v ní nerozpouští. [1, 6, 24, 44]

Metoda míchání roztoků umožňuje vyrábět kompozitní materiál polymer/CNT až s 20 hm% plniva s dobrou disperzitou. Metoda je vhodná zejména pro přípravu filmů a fólií. [44]

3.1.2 Smíchání taveniny s CNT

Metoda míchání taveniny, jak již název napovídá, spočívá ve smíchání CNT přímo s polymerním materiálem v kapalném stavu. U amorfních polymerů stačí docílit teploty nad teplotou skelného přechodu, zatímco u krystalických a semikrystalických polymerů musí teplota při procesu přesáhnout teplotu tání. Z této podmínky je patrné, že proces probíhá za vysokých teplot. Na rozdíl od předešlé metody se zde nepřidávají žádná rozpouštědla.

Tato metoda však pro dobrou disperzitu CNT v matrici vyžaduje přítomnost vysokého smykového napětí. Toho se obvykle docílí prostřednictvím míchání směsi pomocí šnekového mechanismu. Vzniklý kompozitní materiál pak může být připravován technologií extruze či vstřikováním. Metoda míchání taveniny je vhodná i k přípravě kompozitních vláken. Limitujícím faktorem je však obsah CNT v materiálu a také se zde dosahuje horší disperzity CNT v matrici než u metody smíchání roztoků. [1, 24, 44]

3.1.3 In-situ polymerizace

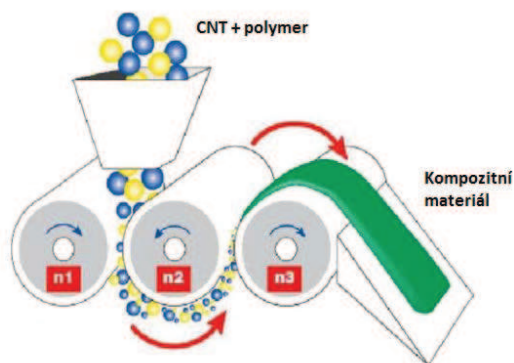
Metoda in-situ polymerizace se používá hlavně u polymerů, které nelze použít u předešlých metod. To se týká polymerů, které se špatně rozpouští v rozpouštědlech nebo jsou nestabilní při vysokých teplotách (např. některé reaktoplasty). Základní princip metody je rozptýlení CNT v monomerní látce a následná polymerizaci dané látky. U této metody mohou být také použita rozpouštědla, avšak není to nutné. Pro nastartování polymerizace se do roztoku CNT v monomerní látce přidávají určité katalyzátory a v některých případech se také dodává tepelná energie. Výhodou této metody je možnost přípravy kompozitu s vysokým obsahem CNT a také silná vazba mezi CNT a matricí. Tato vazba může být ještě zesílena použitím funkcionalizovaných CNT a některou z metod roubování polymerních řetězců popisovaných

v sekci 1.4.1, kde dochází ke vzniku chemické vazby mezi polymerní maticí a CNT. [1, 6, 24, 44]

3.1.4 Ostatní metody

Další, již méně používanou metodou, je metoda spočívající ve smíchání CNT s polymerním materiálem v tuhém stavu a následném natavení vzniklé směsi. Speciální metodou přípravy je tzv. impregnace, kdy je nejprve vytvořena struktura CNT (např. les CNT viz sekce 1.3.2) a poté je tato CNT matrice zalita monomerní látkou nebo polymerní látkou rozpuštěnou v rozpouštědle (podmínkou je nízká viskozita). [1]

Jednou z metod je také metoda odvozená od míchání taveniny - kalandrování. Na rozdíl od metody míchání taveniny zde proces probíhá za pokojové teploty. Principem metody je mísení složek (CNT a polymerní látka ve viskózním stavu) „tvářením“ směsi pomocí rotačních válců, jež jsou uspořádány tak, aby mezi nimi byla mezera. Tato mezera je nastavitelná (minimum $1\ \mu\text{m}$), což umožňuje definovat disperzitu plniva kompozitu. Konstrukce válců je provedena tak, aby byla směs při průchodu mezerou mezi nimi vystavena vysokému smykovému napětí, což způsobí narušení agregátů CNT a tím lepší disperzitu. Proces lze opakovat několikrát a dosáhnout tak lepších výsledků. Schéma přístroje používaného při této metodě je zobrazeno na obrázku 3.1. [1, 24]



Obrázek 3.1: Schéma zařízení používaného u metody kalandrování [24]

3.2 Vlastnosti

Následující kapitola se věnuje vlastnostem kompozitních materiálů s polymerní maticí a CNT jako plnivem. Zaměřuje se především na změnu vlastností polymeru způsobenou přidáním CNT a je rozdělena do částí, které se blíže zabývají změnou mechanických, vodivostních a teplotních vlastností.

3.2.1 Mechanické vlastnosti

Již několikrát byla v této práci zmiňována vysoká pevnost a tuhost CNT, díky čemuž je tento materiál ideálním plnivem kompozitů s polymerní maticí. Je žádoucí, aby CNT měli

vysoký zpevňující účinek již při jejich malém obsahu v matrici. Teoreticky lze popsat zpevnění matrice prostřednictvím CNT vztahy z obecné mechaniky kompozitů. Pro krátkovláknové kompozity s náhodou orientací plniva se nejčastěji používá model dle Halpina a Tsaie, který stanovuje modul pružnosti tohoto kompozitního materiálu a má tvar:

$$\frac{E_C}{E_M} = \frac{3}{8} \left[\frac{1 + 2(l/D) \eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \right] + \frac{5}{8} \left[\frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \right],$$

kde

$$\eta_L = \frac{E_f/E_M - 1}{E_f/E_M + 2(l/D)}$$

a

$$\eta_T = \frac{E_f/E_M - 1}{E_f/E_M + 2}.$$

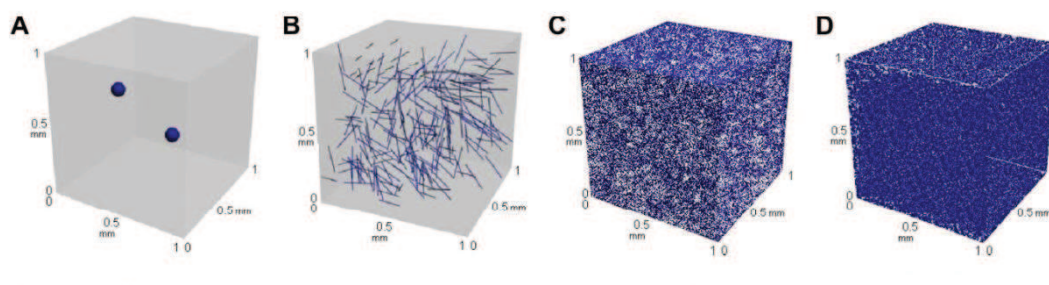
[1, 6] Symboly uvedené v rovnicích mají následující význam:

- E_C - modul pružnosti kompozitního materiálu [MPa],
- E_M - modul pružnosti matrice (polymerního materiálu) [MPa],
- E_f - modul pružnosti plniva (CNT) [MPa],
- l - délka vláken (CNT) [m],
- D - průměr vláken (CNT) [m],
- V_f - objemový podíl vláken (CNT) [-].

Tento model je však pouze teoretický a předpokládá určité parametry, jež v praxi často dodrženy nejsou. [1] V literatuře se setkáváme s velkým množstvím dat popisujících změnu mechanických vlastností polymerní matrice po přidání CNT jako plniva. [1] Tyto výsledky jsou často velmi odlišné. Nejednotné výsledky experimentů je možno připisovat různým druhům používaných polymerních materiálů, různým typům CNT a především velké obtížnosti přípravy kvalitního kompozitního materiálu obsahujícího CNT. [44]

Aby byla změna mechanických (pevnostních) vlastností polymerní matrice prostřednictvím CNT dostatečná, musí být splněny 4 základní podmínky:

- Vysoký poměr délky k průměru plniva - tato podmínka je v případě CNT téměř vždy splněna, a proto není důvod se jí dále zabývat.
- Dobrá disperzita CNT v polymerní matrici - splnění této podmínky není vůbec jednoduché. Problémy s disperzitou jsou způsobeny malými rozměry CNT, jejich vysokým poměrem délky ku průměru a jejich velkým volným povrchem. CNT mají tendenci k tvorbě agregátů o padesáti až několika stovkách trubic, které jsou z hlediska mechanických a vodivostních vlastností v kompozitních materiálech nežádoucí. Lepší vysvětlení problému s rovnoměrným rozložením CNT v matrici může poskytnout obrázek 3.2, kde je názorně zobrazeno rozložení různých druhů plniva v matrici, přičemž ve všech případech se jedná o stejné objemové procento plniva (0,1 obj%). Lepší disperzity CNT může být dosaženo prostřednictvím míchání ultrazvukem či magnetickým míchátkem, navázáním povrchově aktivních látek na povrch CNT, funkcionalizací nebo vnesením smykového napětí při procesu výroby kompozitního materiálu. [6, 24]



Obrázek 3.2: Ukázka rozložení různých druhů plniva kompozitů v 1 mm^3 matrice při obsahu 0,1 obj% plniva. A - částice Al_2O_3 , B - uhlíková vlákna, C - nanočástice grafitu, D - CNT [24]

- Směrové uspořádání CNT - směrovost CNT není tak důležitým faktorem jako například disperzita či přenos napětí na rozhraní CNT a matrice, u kompozitních vláken je však usměrnění CNT žádoucí. Usměrněné kompozitní materiály jsou však výrazně anizotropní, což u některých aplikací není vhodné. Proto se na směrovost CNT v matrici u těchto aplikací nekladou velké požadavky.
- Přenos napětí na rozhraní CNT/matrice - tento faktor zřejmě nejvíce ovlivňuje mechanické vlastnosti kompozitu polymer/CNT. Při působení vnějšího napětí dochází v kompozitu ke vzniku smykového napětí na rozhraní CNT a matrice. Hodnota smykového napětí na rozhraní CNT a matrice, při které dochází k narušení vazby mezi těmito složkami kompozitu, určuje pevnost tohoto rozhraní. Stanovením pevnosti rozhraní CNT - polymerní matrice se zabývalo mnoho prací a výsledky ukazují výraznou závislost na materiálu matrice a typu vazby mezi CNT a matricí. Dle výsledků teoretických výpočtů a experimentů je hodnota pevnosti rozhraní CNT - polymerní matrice odhadována na 50-100 MPa. Toto rozpětí hodnot by mělo platit v případě, kdy není matrice s CNT vázána kovalentní vazbou. V opačném případě se odhaduje, že pevnost rozhraní dosahuje daleko vyšších hodnot. Z hlediska mechanických vlastností kompozitu je tedy vhodné, aby byly CNT vázány s matricí kovalentní vazbou. Toho lze docílit například kovalentní funkcionalizací CNT, která byla popsána v sekci 1.4.1. [6]

3.2.2 Elektrická vodivost

Vodivostní vlastnosti CNT byly popsány v sekci 1.2.3. Nyní bude diskutován jejich vliv na vodivostní vlastnosti kompozitních materiálů s polymerní matricí (nevodivou). Nejprve bude rozebrána elektrická vodivost. Tepelná vodivost kompozitních materiálů s příměsí CNT bude diskutována v následující části.

Zvýšení elektrické vodivosti polymerních materiálů lze docílit přidáním různých druhů plniva, jako jsou například kovové prášky či uhlíková vlákna. U těchto běžných plniv je však k výraznému zvýšení vodivosti kompozitu nutný obsah 10-50 hm% v závislosti na plnivu a materiálu matrice. Oproti tomu při použití CNT místo konvenčních plniv bylo pozorováno

výrazné zvýšení vodivosti kompozitu již při mnohem nižších koncentracích.

V souvislosti se zvyšováním vodivosti polymerních materiálů se v literatuře často hovoří o tzv. perlokačním práhu. Perlokační práh označuje hodnotu koncentrace CNT (či jiného plniva) v matrici, při níž dochází k výraznému nárůstu vodivosti kompozitu. Nad touto hodnotou vykazuje kompozitní materiál charakter vodiče proudu. U kompozitů s plnivem ve formě CNT se hodnoty perlokačního práhu pohybují od 0,002 hm% (u epoxidů) do 7 hm% (u HDPE). [1] U většiny kompozitních materiálů s polymerní matricí a CNT však perlokační práh nepřekračuje 1 hm%.

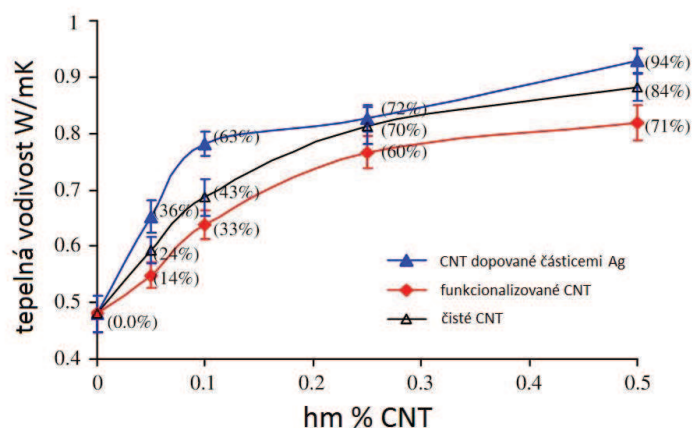
Perlokační práh a i samotná vodivost kompozitu je závislá na mnoha faktorech. Jsou jimi například typ materiálu matrice, typ, rozměry, chiralita a uspořádání CNT, disperzita CNT v matrici či funkcionalizace CNT. SWCNT dosahují menší vodivosti než MWCNT. Příčinou může být menší průměr SWCNT, který může vést k obtížnějšímu vytvoření vodivé cesty kompozitem, nebo zde může také důležitou roli hrát náchylnost SWCNT k tvorbě agregátů. Co se týče rozměrů CNT, platí zde pravidlo, čím delší trubice, tím vyšší vodivost kompozitu. Chiralita, jak již bylo řečeno v sekci 1.2.3 této diplomové práce, ovlivňuje samotnou vodivost CNT, což se ve výsledku projeví i u kompozitního materiálu. Z hlediska uspořádání a disperzity CNT v matrici je pro zvýšení vodivostních vlastností příznivější větší homogenita a uspořádanost nanotubic. Funkcionalizace také velmi ovlivňuje vodivost CNT respektive kompozitního materiálu, a to především v případě použití SWCNT. U MWCNT je modifikována pouze vnější vrstva CNT, přičemž vnitřní vrstvy zasaženy nejsou, tudíž se jejich vodivost nemění. U SWCNT je změna výrazná a závisí také na typu navázané látky. [1, 44]

Velký počet faktorů ovlivňujících vodivost kompozitních materiálů s polymerní matricí a CNT jakožto plnivem je příčinou široké škály různých hodnot elektrické vodivosti uváděných v literatuře. [26] Vodivost čistých polymerních materiálů dosahuje hodnot 10^{-18} - 10^{-6} Sm^{-1} . [26] Přidáním CNT do matrice dochází k několikařádkovému zvýšení této veličiny. Vodivost kompozitů polymer/CNT může při vyšších koncentracích (10 hm%) CNT dosáhnout hodnoty až 10^4 Sm^{-1} . [1, 24, 26, 44] S ohledem na cenu CNT však tyto velké koncentrace nejsou příliš ekonomicky výhodné. Dobrých vodivostních vlastností s ohledem na cenu materiálu se podařilo dosáhnout u kompozitních materiálů s polymerní matricí plněných kombinací CNT (1 hm%) a nanočástic grafitu (1 hm%). [24] Ke zvýšení vodivosti kompozitů polymer/CNT bude v budoucnu zapotřebí zdokonalit disperzitu a usměrnění CNT v polymerní matrici. [1]

3.2.3 Tepelné vlastnosti

Díky vysokým hodnotám tepelné vodivosti CNT se předpokládalo, že přidáním tohoto materiálu do polymerní matrice se výrazně zvýší také její tepelná vodivost. Teoretické předpoklady hovořily o zvýšení tepelné vodivosti kompozitu z hodnoty $0,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (typická hodnota pro polymerní materiál) až na desítky či stovky $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, což je poměrně vysoká hodnota (tepelná vodivost Cu je cca $400 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). [1] V praxi však těchto hodnot dosaženo není. Tepelná vodivost kompozitů polymer/CNT opět závisí na mnoha faktorech. Rozhodujícím faktorem je však přenos tepelné energie na rozhraní CNT a matrice. Literatura uvádí vysoký odpor k šíření tepla na tomto rozhraní, který způsobuje nižší tepelnou vodivost, než se kterou počítá teorie. Další parametry ovlivňující účinek CNT na tepelnou vodivost kompozitů, jako jsou délka CNT, disperzita nebo funkcionalizace, jsou úzce spjatý právě s tímto odporem na rozhraní CNT - matrice. Všechny tyto faktory ovlivňují plochu rozhraní CNT - matrice,

čímž také ovlivňují velikost celkového odporu vůči šíření tepla. Zvýšení teplotní vodivosti polymerních materiálů prostřednictvím CNT tak není příliš výrazné. Hodnoty tepelné vodivosti těchto kompozitů nepřesahují $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Na obrázku 3.3 je ukázán vliv obsahu CNT různých typů na tepelnou vodivost kompozitu. [1, 24]



Obrázek 3.3: Vliv obsahu CNT na tepelnou vodivost kompozitního materiálu. Čísla v závorkách značí míru zvýšení hodnoty tepelné vodivosti oproti čistému polymeru [24]

Přítomnost CNT v polymerní matici také ovlivňuje její teplotní stálost a s tím související teplotu tání či teplotu skelného přechodu. Tento vliv je opět určován typem CNT, jejich disperzitou a rozměrem. Obecně CNT zvyšují teplotní stabilitu a mají v polymerech charakter retardantu hoření, jelikož snižují difuzi kyslíku do povrchu materiálů. Snižují také difuzi plynů vzniklých degradací polymeru do atmosféry a teplotu v povrchové vrstvě. [1, 24]

3.2.4 Použití

Použití kompozitních materiálů polymer/CNT již bylo zmíněno v sekci 1.5. Mimo aplikací uvedených v této kapitole mohou najít kompozity polymer/CNT uplatnění například ve fotovoltaice, nebo jako kondenzátorové prvky či různé druhy senzorů (UV-, IR-, pH-, DNA-detektory).

Z hlediska elektrické vodivosti by měly mít v budoucnu tyto kompozitní materiály uplatnění v oblasti stínění elektromagnetického vlnění a rozptýlení elektrostatických nábojů na povrchu materiálu. Pro tyto aplikace bude ještě nutné zvýšit dosavadní elektrickou vodivost kompozitů s polymerní maticí, neboť zde platí pravidlo, čím vyšší vodivost, tím lepší stínění elektromagnetického vlnění či rozptýlení povrchového elektrostatického náboje. V případě dissipace elektrostatického náboje je nicméně velice důležitá elektrická vodivost v povrchové vrstvě, a v některých aplikacích je dokonce vodivost v celém objemu materiálu nežádoucí. Tento požadavek si jistě vynutí speciální technologie přípravy kompozitních materiálů zahrnujících vytvoření vodivé vrstvy pouze na jejich povrchu.

Dalšími možnými aplikacemi kompozitů polymer/CNT jsou například transparentní elektrody, diody LED a, jak již bylo řečeno v předchozí podsekci, nehořlavé nátěry.

Širší použití CNT a kompozitů s polymerní matricí plněných tímto materiálem je stále limitováno zvládnutím technologie přípravy kompozitu, zejména se jedná o problémy s rovnoměrným rozložením CNT v matrici, jejich uspořádáním a vazbou mezi plnivem a matricí. [1, 44]

Kapitola 4

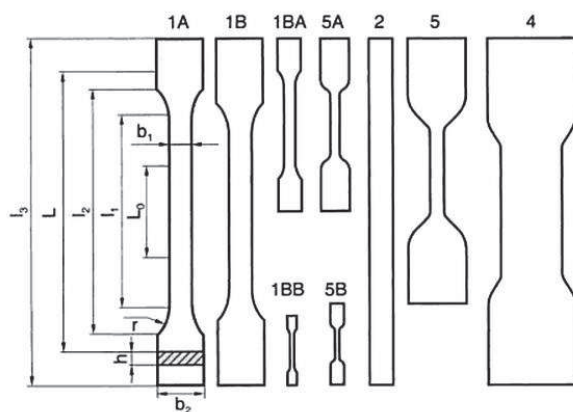
Zkoušení polymerních materiálů

4.1 Tahová zkouška

Většina experimentů zabývajících se tahovými zkouškami polymerních materiálů vychází z mezinárodní normy ISO 527. V její části označené ISO 527-1 jsou uvedeny základní principy stanovení tahových vlastností polymerních materiálů. Tato norma obsahuje popis tvaru, rozměrů a přípravy doporučených zkušebních těles, jsou zde doporučeny rychlosti zatěžování, postupy zkoušky, nastavení parametrů zkoušky, upínání zkušebních těles a v neposlední řadě je zde také popsán postup výpočtů a interpretace výsledků zkoušky. [45]

Podstatou zkoušky tahem je natahování zkušebního tělesa ve směru jeho podélné osy za konstantní rychlosti zatěžování, přičemž se měří prodloužení zkušebního tělesa a jeho odezva na tuto deformaci (napětí).

Na obrázku 4.1 jsou uvedeny nejběžnější tvary zkušebních těles používaných pro zkoušku tahem.



Obrázek 4.1: Tvary zkušebních těles pro zkoušku tahem [46]

Zkušební tělesa označená 1A a 1B odpovídají normě ISO 3167 a jejich rozměry jsou uvedeny v tabulce 4.1. Tyto dva nejčastěji používané typy zkušebních těles pro zkoušení v tahu nachází často využití i při zkouškách v ohybu či tlaku. Zkušební tělesa s označením 1BA a 1BB jsou zmenšené verze tělesa 1B v poměru 1:2 a 1:5. Tělesa s označením 5A a 5B

se používají při zkoušení elastomerů, přičemž tělesa 2 a 4 zase ke zkoušení fólií a tenkých plátků. Zkušební těleso 5 slouží ke zkoušení polymerních materiálů s vysokou houževnatostí a vysokým stupněm deformace při lomu. [46]

Tabulka 4.1: Rozměry zkušebních těles 1A a 1B [46]

Typ vzorku	1A	1B
rozměry v mm		
L_0	$50,0 \pm 0,5$	$50,0 \pm 0,5$
L	115 ± 1	l_2
l_1	80 ± 2	$60 \pm 0,5$
l_2	$104 - 113$	$106 - 120$
l_3	>150	>150
R	$20 - 25$	≥ 60
B_1	$10,0 \pm 0,2$	$10,0 \pm 0,2$
B_2	$20,0 \pm 0,2$	$20,0 \pm 0,2$
H	$4,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$

Dle normy ISO 527-1 je možno volit rychlost zatěžování v intervalu od 1 do 500 mm/min.

Výsledky tahových zkoušek jsou nejčastěji udávány ve formě tahových křivek napětí-deformace. K tomu je nutné nejprve získat pomocí výpočtů hodnoty těchto veličin. Norma udává pro jejich výpočet následující vztahy:

$$\sigma = \frac{F}{A},$$

kde σ je napětí ve vzorku [MPa], F je naměřená hodnota síly [N] a A je počáteční průřez zkušebního tělesa v jeho měrné délce L_0 . V české literatuře se častěji setkáme s označením počátečního průřezu S_0 .

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0},$$

kde ε značí poměrné prodloužení (deformaci) zkušebního tělesa [-] (nebo [%]), L_0 značí počáteční měrnou délku zkušebního tělesa [mm] a ΔL_0 značí změnu rozměru měrné délky.

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L},$$

kde ε_t značí jmenovité poměrné prodloužení (deformaci) zkušebního tělesa [-] (nebo [%]), L značí počáteční vzdálenost mezi čelistmi [mm] a ΔL značí změnu vzdálenosti mezi čelistmi [mm].

Na základě vypočtených hodnot napětí a prodloužení je pak možno stanovit hodnoty modulu pružnosti v tahu a Poissonův poměr. Norma ISO 527-1 udává pro tyto charakteristiky následující vztahy:

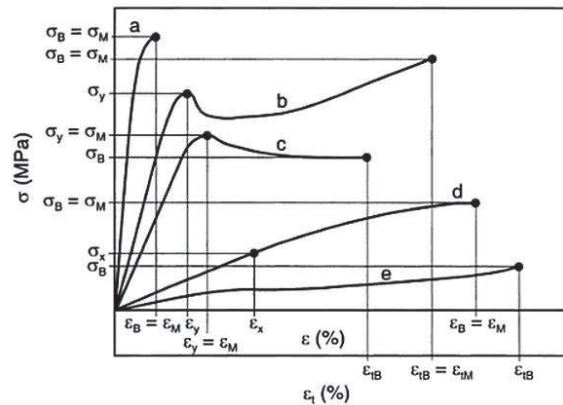
$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1},$$

kde E_t značí modul pružnosti v tahu [MPa], σ_2 značí hodnotu napětí při poměrném prodloužení $\varepsilon_2 = 0,0025$ a σ_1 značí hodnotu napětí při poměrném prodloužení $\varepsilon_1 = 0,0005$.

$$\mu_n = -\frac{\varepsilon_n}{\varepsilon},$$

kde μ_n značí Poissonův poměr [-] a ε_n značí deformaci v normálovém směru [-], [%].

Ukázky tahových křivek zkonstruovaných na základě výsledků tahových zkoušek různých polymerních materiálů jsou uvedeny na obrázku 4.2.



Obrázek 4.2: Tahové křivky polymerních materiálů. a - křehké materiály, b, c - houževnaté materiály s mezí kluzu, d - houževnaté materiály bez meze kluzu, e - elastomery [46]

Z těchto tahových křivek se určují následující charakteristiky:

- σ_M - mez pevnosti v tahu [MPa] - maximální tahové napětí dosažení při zkoušce
- σ_y - mez kluzu [MPa] - první hodnota napětí, při níž dochází k prodlužování zkušebního tělesa bez zvyšování napětí
- σ_B - napětí při přetržení [MPa] - napětí, při kterém dochází k přetržení zkušebního tělesa
- σ_x - napětí při x% prodloužení [MPa] - napětí, při kterém se dosáhne dané deformace ε_x
- ε_M - poměrná deformace na mezí pevnosti - poměrná deformace odpovídající mezi pevnosti (pokud křivka nevykazuje mez kluzu), nebo na mezí kluzu.
- ε_y - poměrná deformace na mezí kluzu - poměrná deformace, která vede k dosažení napětí σ_y
- ε_B - poměrná deformace při přetržení zkušebního tělesa - poměrná deformace odpovídající napětí σ_B (pokud křivka nevykazuje mez kluzu)
- ε_{tB} - jmenovitá poměrná deformace při přetržení - poměrná deformace odpovídající napětí σ_B , pokud však došlo k přetržení po mezi kluzu
- ε_{tM} - jmenovitá poměrná deformace na mezí pevnosti - poměrná deformace odpovídající mezi pevnosti σ_M (pokud se nachází za mezí kluzu)

4.2 Deformace polymerních materiálů

Popis chování polymerních materiálů při zatěžování je velice složitým úkolem. Polymery mohou totiž mít velmi heterogenní chemické složení, uspořádání řetězců či hustotu. Z toho důvodu se na ně někdy z hlediska modelování jejich odezvy na vnější zatěžování pohlíží jako na kompozitní materiál.

Obecně se u polymerních materiálů hovoří o tzv. viskoelastickém chování. Za vysokých teplot (volný pokluz řetězců) mají polymery spíše charakter viskózní kapaliny. Za nižších teplot naopak vykazují více elastické vlastnosti. Zesíťování polymerních řetězců (ať už prostřednictvím chemické vazby či mezimolekulárních sil) způsobuje efekt tzv. kaučukovité pružnosti (elasticity). Natahování těchto zesíťovaných řetězců snižuje entropie soustavy, což vede k vytvoření síly, kterou řetězec působí proti deformaci.

Deformace polymerních materiálů z hlediska mikrostruktury je způsobena pružnou deformací vazebných sil. Ty mohou být trojího druhu:

- deformace délky vazeb v hlavním řetězci (týká se kovalentních vazeb, uskutečňuje se při vysokých napětích),
- deformace vazebních úhlů v hlavním řetězci (především se uplatňuje při zatěžování krystalických polymerů a vláken v podélném směru),
- deformace slabých mezimolekulárních vazeb mezi jednotlivými řetězci (určuje tuhost vláken a krystalických polymerů v příčném směru).

Zmíněné deformace vazeb se při zatěžování polymerních materiálů uskutečňují současně a jsou na sobě závislé. Jsou také vysoce ovlivňovány teplotou, při níž k zatěžování dochází. Dalším faktorem ovlivňujícím deformační pochody při zatěžování je typ polymerního materiálu (skelné, krystalické, elastomery). [47]

Plastická deformace je spojena s porušováním slabých mezimolekulárních vazeb a s pokluzem polymerních řetězců. U skelných amorfních polymerů s určitou molární hmotností se může plastická deformace uskutečňovat prostřednictvím křežů (diskovité útvary, které jsou tvořeny částečně usměrněnými řetězci). Tyto útvary způsobují vznik dutinek, což vede ke snížení hustoty a indexu lomu v těchto místech. U krystalických a semikrystalických polymerů se plastická deformace uskutečňuje skrze napínání řetězců amorfní fáze (čistě krystalické polymery neexistují) a vytahování řetězců z lamelárního uspořádání. V některých případech může v amorfní fázi docházet ke vzniku křežů. Deformace u elastomerů má velký podíl viskózního typu. [47]

K základnímu popisu chování viskoelastických materiálů slouží tzv. reologické modely. K popisu viskoelastického chování polymerních materiálů se využívají dva základní reologické modely, které jsou složeny z prvků charakterizujících elastické (pružina) a viskózní (hydraulický válec) chování.

První z nich je Maxwellův model, který je složen z pružiny o určité tuhosti a hydraulického válce naplněného kapalinou o určité viskozitě. Tyto dva prvky jsou v případě Maxwellova modelu zapojené v sérii, jak je možno vidět na obrázku 4.3 - a). Maxwellův model je popisován rovnicí:

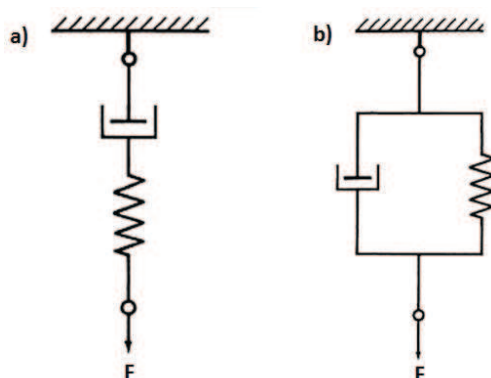
$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta},$$

kde γ značí celkovou deformaci [-], τ značí napětí [MPa], t čas [s], G modul pružnosti [MPa] a η viskozitu [Pa·s]. Napětí na pružině a hydraulickém válci je v tomto případě shodné s celkovým napětím. Celková deformace je dána součtem deformací na pružině a válci. [47, 48]

Druhým základním modelem pro popis viskoelastického chování polymerních materiálů je Kelvinův (Voigtův) model. Tento model je stejně jako Maxwellův model složen z pružiny a hydraulického válce, avšak tentokrát paralelně zapojených (viz obr. 4.3 - b)). Kelvinův model je popsán následující rovnicí:

$$\tau = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt},$$

význam jednotlivých symbolů je stejný jako u Maxwellova modelu. Celková deformace je v tomto případě stejná jako deformace pružiny i hydraulického válce. Celkové napětí je dáno součtem jednotlivých napětí na pružině a válci. [47, 48]



Obrázek 4.3: Reologické modely popisující viskoelastické chování. a) Maxwellův model, b) Kelvinův (Voigtův) model [49]

V uvedených rovnicích se vyskytuje člen $\frac{d\gamma}{dt}$, který značí rychlost deformace. Ta má na chování polymerního materiálu při zatěžování velký vliv. Například při vysoké rychlosti deformace vykazují polymery spíše lineárně elastické chování. Reologické modely toto chování simulují tím, že při vysoké rychlosti zatěžování se neuskuteční deformace hydraulického válce a celková deformace je tedy dána pouze deformací pružiny (elastické chování).

Uvedené základní reologické modely však nelze použít u všech typů namáhání polymerních materiálů. Například Maxwellův model věrně popisuje relaxaci napětí polymerů a Kelvinův model se obvykle používá k popisu creepu. K modelování ostatních typů namáhání se často používají reologické modely složené z těchto dvou základních. Například k popisu deformačního chování lineárního amorfního polymeru se používá tzv. Tuckertův model, kdy je mezi pružinu a hydraulický válec v Maxwellově modelu vložen Kelvinův model. [47, 48]

Část II

Experimentální část

Cíle práce

Cíle experimentální části diplomové práce dané zadáním diplomové práce byly vzhledem k výsledkům některých experimentů rozšířeny. Jednalo se zejména o studium tahových vlastností PU jakožto materiálu matrice a jeho chování při zkouškách relaxace napětí. Cíle experimentální části byly tedy následující:

- Optimalizovat technologii výroby materiálu a technologii přípravy zkušebních těles pro tahové zkoušky.
- Provést měření tahových vlastností materiálu matrice (PU) a vyhodnocení vlivu různých faktorů na tyto vlastnosti.
- Popsat chování čistého PU při zkouškách relaxace napětí.
- Provést měření tahových vlastností u kompozitního materiálu PU/CNT a vyhodnotit vliv zpevňující fáze na tyto vlastnosti porovnáním tahových vlastností PU/CNT s tahovými vlastnostmi materiálu matrice.
- Provést tahové zkoušky u kompozitního materiálu PU/FCNT a z výsledků určit vliv funkcionalizace CNT na tahové vlastnosti materiálu.

Kapitola 5

Příprava materiálu a zkušebních těles

Experiment byl zaměřen především na ověření schopnosti uhlíkových nanotrubiček zvýšit hodnoty mechanických vlastností čistého polyuretanu, popřípadě vylepšení těchto vlastností díky funkcionalizaci nanotrubic. Proto byly připraveny vzorky čistého polyuretanu, vzorky kompozitu tvořeného PU matricí s plnivem uhlíkových nanotrubic a vzorky kompozitu s PU matricí s plnivem funkcionalizovaných nanotrubic. Zkušební materiály byly připravovány na Masarykově univerzitě v Brně. Tyto materiály byly dodány ve formě fólií o rozměrech 50×50 mm a tloušťkou v rozmezí od 0,3 do 1,2 mm. Z každé této fólie byly poté zhotoveny 4 zkušební vzorky (viz sekce 5.5)

5.1 Příprava čistého PU

Na přípravu fólií byl použit běžně dostupný polyuretan používaný jako nátěrová hmota. Po smíchání polyolu s tužidlem (COLORLAK U7012) a ředidlem (COLORLAK U6002) byla tato směs nalita na skleněnou podložku o rozměrech $50 \times 50 \times 2$ mm, která byla po stranách opatřena mantinely z lepicí pásky. Tyto mantinely držely tekutý polotovar na skleněné podložce, což mělo za následek, že po ztuhnutí měla polyuretanová fólie tvar čtverce 50×50 mm. Tloušťka fólie byla řízena množstvím použitých složek. Všechny složky byly pečlivě zváženy pomocí váhy ACCULAB ATILON. Míchání složek bylo provedeno nejprve pomocí skleněné tyčinky a následně bylo využito ultrazvuku pro zajištění lepší homogenity materiálu. Po ztuhnutí polyuretanové fólie byly odstraněny mantinely a fólie byla následně odloupena od skleněné podložky.

5.2 Příprava kompozitu PU/CNT

Příprava kompozitního materiálu PU/CNT se velmi podobala výrobě čistého PU. K polyolu, tužidlu a ředidlu byly přidány komerčně vyráběné mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) a antistatická látka (ATMERTM 163). Množství uhlíkových nanotrubiček bylo váženo s přesností na 0,001 g (váha ACCULAB ATILON). Míchání zde bylo provedeno pomocí magnetického míchátko (2 hodiny) a pro lepší homogenitu struktury bylo využito míchání pomocí ultrazvuku (15 minut). Tekutý polotovar byl nanesen na skleněnou podložku, kde došlo k jeho ztuhnutí. Byly připraveny různé typy PU/CNT lišící se obsahem nanotrubiček.

Většina vzorků měla obsah CNT 0,1 hm%, byly však připraveny také vzorky s 0,5 hm% a 1 hm% CNT.

5.3 Příprava kompozitu PU/FCNT

Samotná příprava materiálu PU/FCNT se téměř nelišila od přípravy PU/CNT. Jediný rozdíl byl v tom, že CNT byly funkcionalizované. Byly použity MWCNT s různými funkčními skupinami (-OH, -COOH, a -NH₂). Několik vzorků bylo připraveno za použití zakoupených funkcionalizovaných MWCNT a zbytek obsahoval MWCNT, které byly funkcionalizovány na MU pomocí metody využívající plazmovou tužku (jedná se o vzorky označené FUPP). Konkrétně skupina vzorků s označením FUPP15 obsahovala MWCNT funkcionalizované ve vodě (Ar = 3 slm, O₂ = 30 sccm, t = 10 min) a skupina s označením FUPP19 obsahovala MWCNT funkcionalizované v 10% roztoku peroxidu vodíku (Ar = 3 slm, t = 10 min). Skupiny FUPP19 a FUPP15 tedy měly na MWCNT navázány molekuly -OH. Skupiny s označením FUPP26 a FUPP30 byly připraveny z MWCNT funkcionalizovaných v 5% roztoku kyseliny octové (Ar = 3 slm, t = 10 min), což znamená, že ve výsledku byly na MWCNT navázány molekuly -COOH.

5.4 Tepelné zpracování materiálu

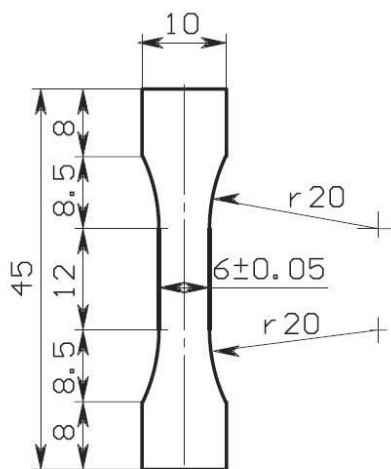
Na základě odborné literatury [50] byl u některých vzorků přidán do výrobního procesu krok tepelného zpracování. Po smíchání všech komponent se polotovar vložil do pece, kde byl po určitou dobu vystaven vyšší teplotě. Bylo zkoumáno několik variant lišících se teplotou a dobou, kterou byl materiál ponechán při této teplotě. Tyto varianty tepelného zpracování jsou uvedeny v tabulce 5.1. Z hlediska spolehlivosti byla jako optimální zvolena varianta 24 hodin tuhnutí při pokojové teplotě a 48 hodin v peci při teplotě 60 °C. Při vyšších teplotách totiž materiál často praskal, což vedlo k tomu, že z polotovaru nebylo možné zhotovit zkušební tělesa pro tahovou zkoušku.

Tabulka 5.1: Varianty tepelného zpracování zkoumaných materiálů

Doba tuhnutí při pokojové teplotě [h]	Teplota pece [°C]	Doba pobytu v peci [h]
-	60	48
-	80	48
24	60	48
24	80	48
24	100	48
48	100	48

5.5 Příprava zkušebních vzorků

Z dodaných fólií byla skalpelem vyřezána zkušební tělesa pro zkoušku tahem. Z každé fólie bylo možné vyrobit 4 vzorky. Nejprve byl připraven polotovár (obdélník) o rozměrech 45×10 mm a tloušťce dle dodaného materiálu. Poté byla vyřezána měrná část pomocí speciální formy. Část výkresu této formy (tvar vzorku) je zdokumentován na obr 5.1. Forma se skládala ze dvou čelistí, mezi které se vkládal polotovár. Pro vyřezání měrné části vzorku bylo nutné, aby polotovár držel pevně mezi čelistmi, ale nesměl být přitom příliš deformován. K tomu sloužily 4 dotahovací šrouby. Po dotažení byly opatrně odřezány přečnívající části polotovaru a hotový vzorek byl poté vyjmut z čelistí a následně změřen. Tloušťka vzorku nebyla konstantní kvůli nedokonalé rovinnosti skleněné podložky a stolu, na kterém se materiál připravoval. Měření tloušťky bylo provedeno pomocí mikrometru na šesti místech měrné délky. Z naměřených hodnot byl poté stanoven aritmetický průměr, který byl dále používán pro výpočty napěťových charakteristik. Každý vzorek byl označen příslušným číslem a následně podroben zkoušce tahem. Každý polotovár (50×50 mm) byl označen číslem (číslem a písmenem), např. 16, 31a, 44b atd. Vzorky se stejným označením (31a, 44b atd.) jsou tedy ze stejného materiálu a mají shodné tepené zpracování a datum výroby. Z těchto polotovarů byly dále připraveny vzorky (nanejvýš 4), které se označují pomlčkou a číslem za označením typu materiálu (polotovaru), např. 16-04, 31a-02, 44b-01 atd. Jednotlivé vzorky se mohly lišit tloušťkou a datumem provedení zkoušky.



Obrázek 5.1: Tvar zkušebního tělesa (část výkresu formy)

Kapitola 6

Zkušební zařízení

6.1 Charakteristika a možnosti přístroje

Veškeré experimenty byly provedeny na přístroji MTS TYTRON 250. Jedná se víceúčelový zkušební stroj určený pro malé vzorky a malé zátěžné síly, a to jak pro statické, tak dynamické zatěžování. Přístroj lze využít pro zkoušku tahem, ohybem, stříhem, tlakem, lze na něm simulovat zatížení součásti v provozu, měřit únavové, creepové a jiné materiálové charakteristiky. Je vhodný zejména pro vzorky s malou tuhostí, jako jsou polymery, různé biologické preparáty, tenké filmy a fólie, nebo dlouhá kovová či keramická vlákna. [51] Přístroj je spolehlivý, přesný a je vybaven unikátní technologií bezkontaktního pojezdového zařízení. Toto bezkontaktní pojezdové zařízení je uskutečněno prostřednictvím tenké vzduchové kapsy. Velikost zkoušených vzorků je limitována maximální vzdáleností nepohyblivého upínacího zařízení od pojezdové části, která činí 500 mm. [52]

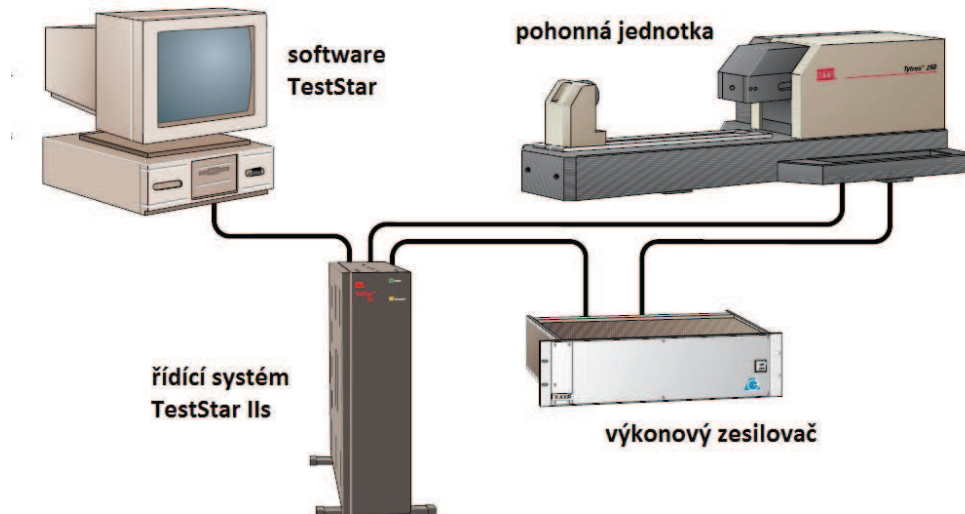
6.2 Systém MTS TYTRON 250

Systém zkušebního zařízení MTS TYTRON 250 se skládá z několika částí, jež jsou znázorněny na obrázku 6.1.

Pojezdová část (aktuátor) přístroje je poháněna lineárním servomotorem. Aktuátor se pohybuje bez tření díky vzduchové kapse, na které je uložen. Pohybu aktuátoru je docíleno prostřednictvím elektromagnetů uložených v zatěžovací jednotce. Systém je schopen dosáhnout rychlosti posuvu od 1 μm až po 500 mm/s, přičemž maximální rozsah pohybu aktuátoru je 100 mm.

Základní příslušenství přístroje obsahuje 2 siloměrné hlavy, jejichž rozsahy měřených sil jsou ± 250 N a ± 25 N s rozlišením 25 mN. Mimo uvedených snímačů síly je měřicí systém vybaven také snímačem posuvu s vysokým rozlišením. Tento snímač je umístěn na konci pojezdového zařízení a je chráněn proti poškození systémem fail-safe break away. Snímač síly je naopak připevněn k nepohyblivé části stroje.

Systém MTS obsahuje také různé typy upínacích čelistí. Čelisti se skládají ze dvou částí, z nichž jedna je připevněna šroubem na snímač síly a druhá taktéž připevněna šroubem na pojezdové zařízení. Upínací čelisti se liší konstrukcí podle typu zkoušky a druhu zkoušeného materiálu. [52]



Obrázek 6.1: Systém zkušebního zařízení MTS TYTRON 250 [52]

Typy čelistí dodávané výrobcem jsou následující:

- pneumatické 110N, použitelné v kombinaci s 50N siloměrnou hlavou,
- mechanické 250N,
- mechanické zoubkované 100N, pro tloušťku vzorku do 4 mm,
- typ “clothes pin” (kolíček na prádlo) pro síly do 10 N, použitelné se všemi siloměrnými hlavami od firmy MTS,
- čelisti pro tří bodový nebo čtyř bodový ohyb, použitelné se všemi siloměrnými hlavami firmy MTS.

Součástí systému MTS TYTRON 250 je dále antivibrační zařízení, vzduchový agregát, řídicí systém TestStar IIs, software a výkonový zesilovač. [52]

Parametry systému MTS TYTRON 250

Parametry systému MTS TYTRON 250 jsou uvedeny v tabulce 6.1.

Tabulka 6.1: Parametry systému MTS TYTRON 250 [52]

orientace zařízení	horizontální
napájení	100 V, 110V, 220V, 240V
frekvence	až 50 Hz
rozsah pohybu aktuátoru	100 mm
maximální rychlost aktuátoru	500 mm/s
zkušební prostor	500 mm
maximální zatížení	250 N
hmotnost	170 kg
rozlišení snímače pohybu	až 0,1 μm
tlak vzduchu	6-8 bar
průtok vzduchu	128 l/min
znečištění vzduchu (max. velikost částic)	0,05 μm
znečištění vzduchu (max. obsah oleje)	5 mg/m ³

Kapitola 7

Zkouška tahem

Všechny zkušební vzorky byly zatěžovány jednoosým tahem na zkušebním stroji MTS TYTRON 250. Většina z těchto vzorků byla podrobena zkoušce tahem za konstantní teploty a rychlosti zatěžování. Zkouška byla ukončena úplným přetržením vzorku. Za optimální rychlost zatěžování byla zvolena rychlost 0,06 mm/s. Výsledky těchto zkoušek byly použity na porovnání napěťových a deformačních charakteristik studovaných materiálů a stanovení vlivů jednotlivých parametrů (tloušťka vzorku, obsah nanotrubic, tepelné zpracování) na tyto charakteristiky.

Dále byly provedeny speciální zkoušky zaměřené na vliv rychlosti zatěžování na průběh tahového diagramu. Jedna ze zkoumaných vlastností byla také relaxace napětí v materiálu, pro kterou byla také navržena speciální zkouška.

7.1 Průběh zkoušky

Testovaný vzorek byl nejprve upevněn do zoubkované čelisti připevněné na pojezdovém zařízení. Následně bylo pomocí softwaru TestStar nastaveno pojezdové zařízení s upevněným vzorkem do nulové polohy tak, aby se druhý konec vzorku přesně vešel do druhé čelisti upevněné na snímači síly. Poté byl vzorek utažen do druhé čelisti a následovalo nastavení parametrů zkoušky. Dle typu zkoušky byla nastavena procedura, která byla určena rychlostí posuvu příčnicku, velikostí posuvu příčnicku a počtem zaznamenaných dat za jednotku času. U zkoušek relaxace napětí byla navíc nastavena doba prodlevy na konstantním prodloužení. Po nastavení všech parametrů zkoušky byla procedura spuštěna. Zkouška byla ukončena po přetržení zkušebního tělesa manuálním vypnutím testu prostřednictvím softwaru, nebo se zkouška ukončila automaticky po dokončení procedury (po dosažení nastaveného posuvu pojezdové části). Poté byl vzorek vyjmut z čelistí a naměřená data byla uložena s označením shodným s označením vzorku.

7.2 Zpracování dat

Výstupní data byla exportována ve formě tabulky s měřenými veličinami:

- posuv příčnicku [mm],

- síla [N],
- čas [s].

Systém MTS byl nastaven na maximální frekvenci zápisu hodnot měřených veličin, která odpovídala cca 100 dat za sekundu. Data byla ukládána do paměti PC připojeného k systému MTS a následně zpracována v softwaru KaleidaGraph. Pro každý vzorek byly výstupní veličiny použity pro výpočet napětí a deformace. Měřená síla byla přepočtena na napětí R a skutečné napětí σ , posuv příčnicku zase na deformaci e a skutečnou deformaci ε . Vztahy použité pro výpočty jsou následující:

$$e = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (7.1)$$

kde

e	smluvní deformace [–],
Δl	posuv příčnicku [mm],
l_0	měrná délka vzorku [mm].

$$R = \frac{F}{S_0},$$

kde

R	smluvní napětí [MPa],
F	síla [N],
S_0	počáteční průřez vzorku [mm ²].

$$\varepsilon = \ln(e + 1),$$

kde

ε	skutečná deformace [–],
---------------	-------------------------

$$\sigma = R(e + 1),$$

kde

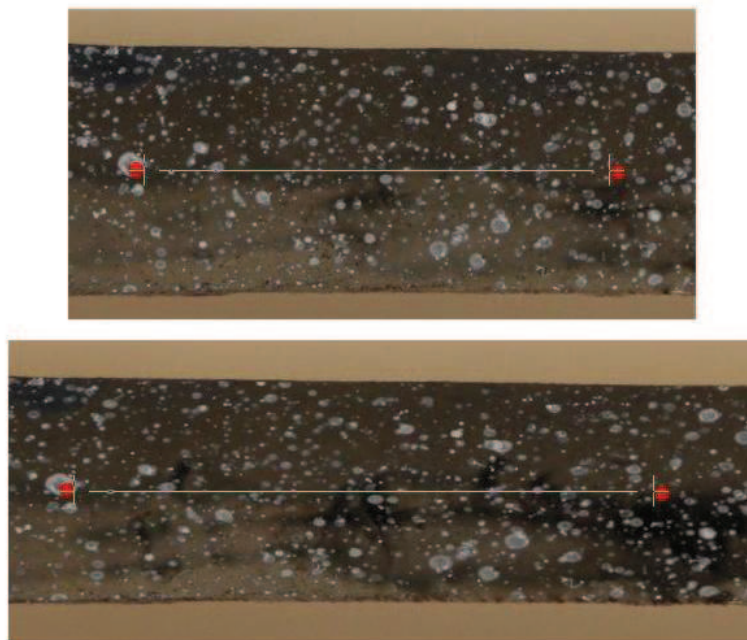
σ	skutečné napětí [MPa].
----------	------------------------

Výpočet počátečního průřezu vzorků byl proveden dle vztahu $S_0 = h \cdot b$, kde h je tloušťka a b šířka zkušební tělesa. Tyto parametry byly změřeny po výrobě zkušebních těles a hodnota h je aritmetický průměr šesti měřených tloušťek na měrné délce jednoho vzorku. Přepočtené hodnoty skutečného σ napětí byly následně vyneseny do grafu v závislosti na skutečné deformaci ε a u každé takto sestavené tahové křivky byly odečteny dvě smluvní hodnoty skutečného napětí (napěťové charakteristiky). První z odečítaných charakteristik byla zvolena hodnota skutečného napětí při skutečné deformaci $\varepsilon = 0,1$ [–]. Druhou charakteristikou byla zvolena hodnota skutečného napětí při skutečné deformaci $\varepsilon = 0,3$ [–]. U některých typů tahových křivek byl také stanoven z počáteční lineární části Youngův modul pružnosti v tahu E a napětí na mezi kluzu σ_y (místo největší změny křivosti tahové křivky).

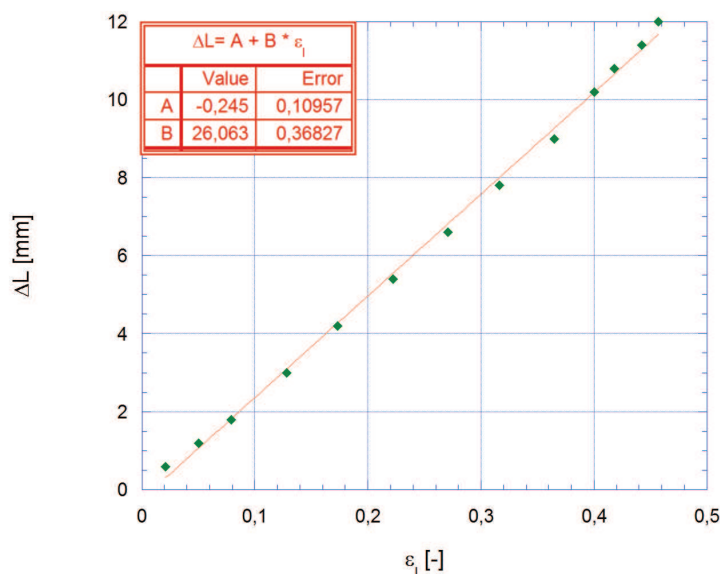
7.3 Způsob měření deformace

Vzhledem k malé tloušťce zkušebních těles nebylo možné použít k měření deformace extenzometr připevněný přímo na vzorek. Bylo tedy nutné najít jiný způsob měření deformace vzorku během tahové zkoušky. Jedním z možných způsobů měření deformace bylo najít určitý vztah mezi posuvem příčnicku a deformací vzorku a pomocí tohoto vztahu poté naměřené hodnoty posuvu příčnicku přepočíst na deformaci měrné části vzorku.

Bylo zkoušeno 8 vzorků, na jejichž povrch byla aplikována kontrastní látka ve formě drobných kapiček, a které byly v průběhu tahové zkoušky snímány fotoaparátem v 5sekundových intervalech. Fotografie byly analyzovány v programu GIMP 2. Pro snížení časové náročnosti byly analyzovány fotografie v časovém intervalu 10 s, což znamenalo přibližně 9-13 snímků pro 1 vzorek, v závislosti na době trvání tahové zkoušky. U každého vzorku byly vybrány 4 body (kapičky) v měrné délce, 2 v podélném a 2 v příčném směru, a na každém snímku byla změřena vzdálenost mezi těmito body. Princip měření vzdálenosti zvolených bodů je zdokumentován na obrázku 7.1. Hodnoty vzdáleností mezi jednotlivými body byly vloženy do tabulky a dosazeny do vztahu pro výpočet deformace. Takto byla vypočtena deformace v podélném ε_l i příčném ε_b směru měrné délky. Naměřené hodnoty posuvu příčnicku Δl a vypočtené hodnoty deformace v podélném směru ε_l byly vyneseny do grafu a proloženy přímkou (viz obrázek 7.2). Z vypočtených hodnot deformací byl dále vypočten Poissonův poměr μ dle vztahu $\mu = \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_l}$. V tabulce 7.1 jsou pak uvedeny změřené a vypočtené hodnoty pro vzorek čistého PU s označením 16-08. V každém řádku této tabulky jsou uvedeny hodnoty veličin vypočtených či odečtených z jedné fotografie tj. jednoho časového okamžiku tahové zkoušky. Symboly d_l a d_b v tabulce značí vzdálenost mezi body v podélném (l) a příčném (b) směru a jsou uvedeny v pixelech [px].



Obrázek 7.1: Princip měření vzdálenosti dvou bodů v měrné délce (podélný směr)



Obrázek 7.2: Vztah mezi posuvem příčnicku a deformací v měrné části vzorku (vzorek 33a-02)

Tímto způsobem bylo analyzováno všech 8 vzorků ($2 \times$ čistý PU, $6 \times$ PU/CNT). Vztah mezi posuvem příčnicku a deformací v podélném směru byl ve všech případech lineární a směrnice proložených přímk dosahovala hodnot kolem 26. Konkrétně průměr ze všech osmi vzorků byl 26,04 při směrodatné odchylce 1,066, což odpovídá chybě 4 %. Z důvodu poměrně

Tabulka 7.1: Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek čistého PU 16-08

č. snímku	čas [s]	d _i [px]	d _e [px]	ε _l [-]	ε _b [-]	μ [-]
PU 16-08						
247	0	659	288	-	-	-
249	10	673	286	0,0212	0,0069	0,3269
251	20	691	284	0,0486	0,0139	0,2860
253	30	708	282	0,0744	0,0208	0,2802
255	40	723	277	0,0971	0,0382	0,3933
257	50	739	275	0,1214	0,0451	0,3718
259	60	752	270	0,1411	0,0625	0,4429
261	70	767	268	0,1639	0,0694	0,4237
263	80	781	265	0,1851	0,0799	0,4314
265	90	795	261	0,2064	0,0938	0,4543
267	100	810	260	0,2291	0,0972	0,4243
269	110	824	256	0,2504	0,1111	0,4438
271	120	839	253	0,2731	0,1215	0,4449
273	130	852	251	0,2929	0,1285	0,4387

malé odchylky byla tato hodnota zvolena jako ekvivalent měrné délky a byla použita u všech dalších experimentů místo měrné délky l_0 ve vztahu (7.1). Deformace měrné části vzorku e byla tedy na základě výsledků těchto experimentů počítána z hodnoty posuvu příčnicku Δl . Průměrná hodnota Poissonova poměru μ se u všech zkoumaných vzorků pohybovala kolem 0,41 se směrodatnou odchylkou 0,04.

Kapitola 8

Výsledky zkoušek

Pro zjištění zpevňujícího účinku uhlíkových nanotrubiček na PU matrici bylo nejprve nutné zjistit vlastnosti materiálu matrice (sekce 8.1). Bylo vyzkoušeno 33 zkušebních těles z čistého PU. Cílem bylo určení napěťově deformačních charakteristik. Ty byly ovlivněny několika faktory, a proto byl experimentálně zkoumán vliv tloušťky vzorků, dále také vliv rychlosti deformace, tepelného zpracování a vliv stárí vzorku na tyto napěťové a deformační charakteristiky. Několik experimentů bylo zaměřeno na vyhodnocení relaxace materiálu a určení aktivovaného objemu z relaxačních křivek a z křivek se změnou rychlosti zatěžování v jejich průběhu.

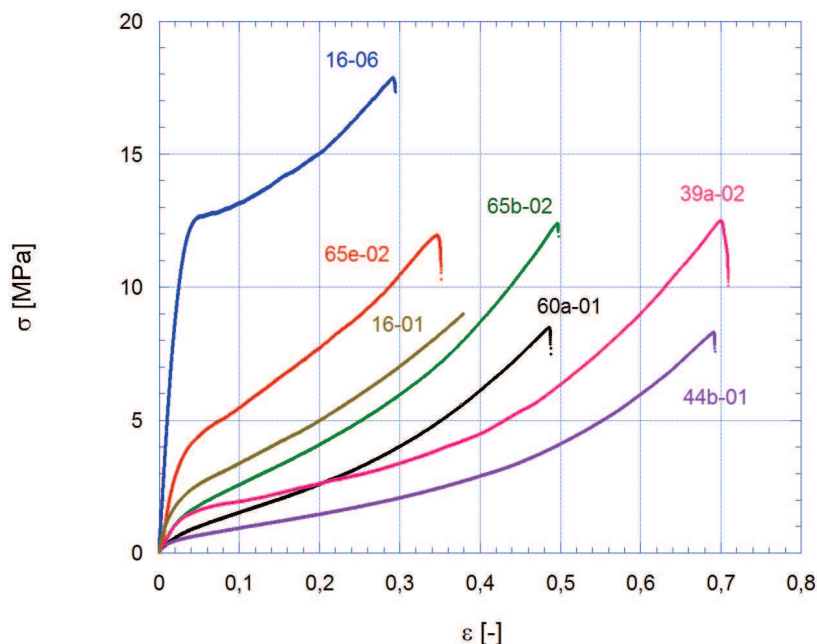
Po vyhodnocení všech možných faktorů ovlivňujících mechanické vlastnosti PU matrice byly provedeny experimenty zaměřené na vliv uhlíkových nanotrubic na tuto matrici (sekce 8.2). Celkem bylo vyzkoušeno 31 vzorků kompozitního materiálu PU/CNT. Stejně jako u čistého PU byl studován vliv tloušťky, tepelného zpracování a rychlosti zatěžování, ale nejvíce experimentů týkajících se tohoto materiálu bylo zaměřeno na porovnání napěťových a deformačních charakteristik s čistým PU. Dále byl zkoumán také vliv obsahu uhlíkových nanotrubic.

Posledním zkoušeným materiálem byl kompozitní materiál složený z PU matrice a funkcionalizovaných uhlíkových nanotrubiček (PU/FCNT). Bylo vyrobeno a testováno celkem 19 vzorků z tohoto materiálu. Experimenty byly zaměřeny na porovnání napěťově deformačních charakteristik materiálu PU/FCNT s charakteristikami čistého PU a PU/CNT (sekce 8.3).

8.1 Čistý polyuretan

Pro určení vlivu zpevňující fáze (CNT) na PU matrici bylo nutné určit napěťově deformační charakteristiky čistého PU. Po vyhodnocení několika experimentů bylo zjištěno, že na průběh tahové křivky čistého PU má výrazný vliv hned několik různých faktorů. Kromě již předem předpokládaného vlivu rychlosti zatěžování měly na výsledky tahových zkoušek významný vliv i různé tloušťky jednotlivých vzorků. Dalším parametrem ovlivňujícím výsledky experimentů se zdál být časový rozdíl mezi přípravou materiálu a jeho mechanickou zkouškou. Na obrázku 8.1 jsou pro ukázkou vlivu různých faktorů na napěťovou a deformační odezvu materiálu při tahové zkoušce vyneseny tahové křivky vybraných vzorků čistého PU. Zkoušené vzorky se lišily tloušťkou, stářím a technikou přípravy samotného materiálu. Bylo tedy

provedeno několik experimentů, které pomohly vliv uvedených faktorů určit.



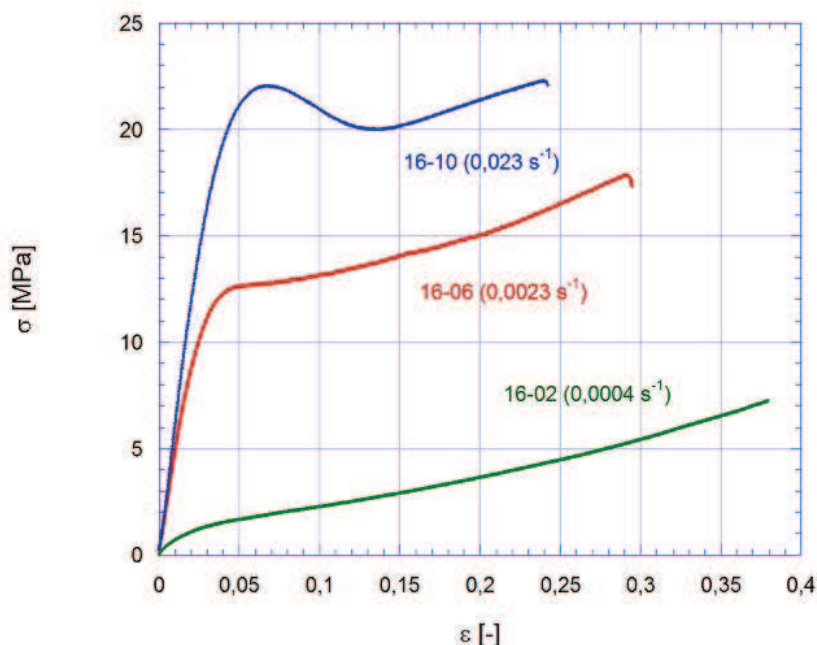
Obrázek 8.1: Různý průběh tahové křivky čistého PU. Zkoumané vzorky se lišily tloušťkou, stářím a tepelným zpracováním (viz tabulka 10.1 - přílohy)

8.1.1 Vliv rychlosti deformace na mechanické vlastnosti

Polymerní materiály vykazují výraznou změnu mechanických vlastností při změně rychlosti deformace. Tento jev je důsledkem struktury materiálu, kterou tvoří síť dlouhých propletených řetězců. Zkoušený materiál byl podroben tahové zkoušce při třech různých rychlostech zatěžování. Konkrétně se jednalo o rychlosti deformace $0,0231 \text{ s}^{-1}$, $0,0023 \text{ s}^{-1}$ a $0,0005 \text{ s}^{-1}$. Ostatní parametry, které mají vliv na tahové vlastnosti, byly u těchto tří vzorků shodné. Vliv rychlosti deformace na napěťově deformační charakteristiky čistého PU je zobrazen na obrázku 8.2. V grafu jsou vyneseny tahové křivky vzorků 16-02, 16-06 a 16-10 s uvedenými rychlostmi zatěžování. Vzorky 16-06 a 16-10 byly přetrženy. Vzorek 16-02 nebyl přetržen, neboť procedura tahové zkoušky byla nastavena na maximální prodloužení 12 mm, což v tomto případě nevedlo k přetržení zkušebního tělesa.

Je zřejmé, že při vyšších hodnotách rychlosti zatěžování dosahuje materiál vyšších napěťových charakteristik. Hodnota určovaného napětí při $\varepsilon = 0,1$ [-] je pro vzorek 16-02 2,26 MPa, pro vzorek 16-06 13,17 MPa a pro vzorek 16-10 20,97 MPa. Se zatěžovací rychlostí se však změnil i samotný průběh tahové křivky. U vzorku 16-02 pozorujeme pozvolný nárůst napětí a deformace dosahuje poměrně vysokých hodnot (vzorek nebyl přetržen). U vzorku 16-06 pozorujeme počáteční téměř lineární průběh a mez kluzu σ_y , po jejímž překročení napětí stále roste až do lomu zkušebního tělesa. Konečně u vzorku 16-10 lze také pozorovat počáteční lineární část, avšak po překročení σ_y napětí nejprve klesá a později opět roste, a dochází k lomu. Hodnoty všech odečtených charakteristik z grafu 8.2 jsou uvedeny v tabulce 8.1.

V experimentech zaměřených na porovnání mechanických vlastností čistého PU s PU plněným uhlíkovými nanotubicemi a na vliv ostatních faktorů na mechanické vlastnosti PU i PU/CNT byla použita rychlost zatěžování 0,06 mm/s, což odpovídá rychlosti deformace $0,0023 \text{ s}^{-1}$.



Obrázek 8.2: Graf závislosti průběhu tahové křivky PU na rychlosti deformace (uvedeny v závorce)

Tabulka 8.1: Hodnoty napěťových charakteristik odečtené z grafu 8.2

Vzorek	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,3}$ [MPa]	σ_y [MPa]	E [MPa]
16-02	2,26	5,45	1,55	82
16-06	13,17	-	12,55	464
16-10	20,97	-	21,89	601

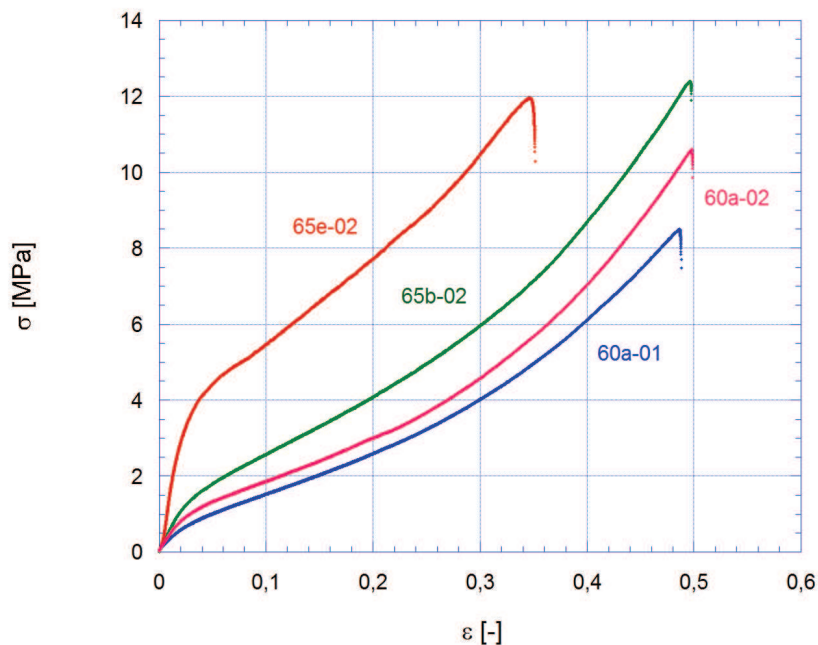
8.1.2 Vliv tloušťky vzorků na mechanické vlastnosti

Jedním z faktorů, které ovlivňovaly výsledky experimentů, byla rozdílná tloušťka vzorků. Ta byla způsobena nedokonalou přípravou čtvercového polotovaru. Rozdíl v tloušťce na koncích polotovaru o straně 50 mm činil v některých případech až 0,2 mm, což při průměrné tloušťce cca 0,8 mm není zanedbatelné. Avšak mnohem větší rozdíly byly mezi jednotlivými polotovary, kde vlivem odlišné technologie přípravy čistého PU a PU/CNT byl rozdíl tlouštěk až 0,8 mm (maximum 1,2 mm, minimum 0,4 mm). Bylo tedy nutné se zaměřit na vliv koneč-

ného průřezu vzorku na průběh tahové křivky. Proto byly cíleně vyrobeny vzorky o rozdílných tloušťkách a následně u nich byla provedena zkouška tahem.

Již během prvních experimentů bylo zřejmé, že odlišná tloušťka (průřez) vzorků výrazně ovlivňuje jejich výsledky. Jelikož byl tento vliv nejprve pozorován u kompozitního materiálu PU/CNT, byl přisuzován možnému efektu hromadění nanotrubiček na spodním okraji polotovaru. Za předpokladu jejich výrazného zpevňujícího efektu a stejné koncentrace v každém vzorku by totiž nezáleželo na průřezu vzorku, jelikož „nosný“ průřez vzorku (nahromaděné nanotrubičky) by byl vždy téměř stejný. Tenčí vzorky by pak díky tomu vykazovaly vyšší hodnoty pevnosti, protože podíl „nosného“ průřezu k celkovému průřezu by byl větší, než u vzorku s větší tloušťkou. Tuto teorii však vyvrátily experimenty zaměřené na čistý PU, kde se tento vliv též prokázal.

Vliv rozdílného průřezu zkušebních těles na mechanické vlastnosti je zobrazen na obrázku 8.3. V grafu jsou vyneseny výsledky zkoušky v tahu vzorků 65b-02, 65e-02, 60a-01 a 60a-02. Vzorky 65b-02 a 65e-02 jsou připraveny ze stejného materiálu (čistý PU) a jsou stejně staré. Rozdíl je pouze v průřezu, kde vzorek 65b-02 má průřez 4 mm^2 , kdežto průřez vzorku 65e-02 činí $2,2 \text{ mm}^2$. Vzorky 60a-01 a 60a-02 jsou také vyrobeny z PU a mají stejné datum výroby a zkoušky (nejsou stejně staré jako 65b-02 a 65e-02). Rozdíl jejich průřezů je však menší. Vzorek 60a-01 má průřez 5 mm^2 a průřez vzorku 60a-02 je $4,6 \text{ mm}^2$. Z grafu vyplývá, že vzorek s menším průřezem dosahuje při stejné deformaci vyšších hodnot skutečného napětí σ než vzorek s menším průřezem. Hodnoty určených napěťových charakteristik jsou uvedeny v tabulce 8.2.



Obrázek 8.3: Vliv průřezu (tloušťky) vzorku na průběh tahové křivky, průřez - $S_0(65e-02) < S_0(65b-02)$, $S_0(60a-02) < S_0(60a-01)$

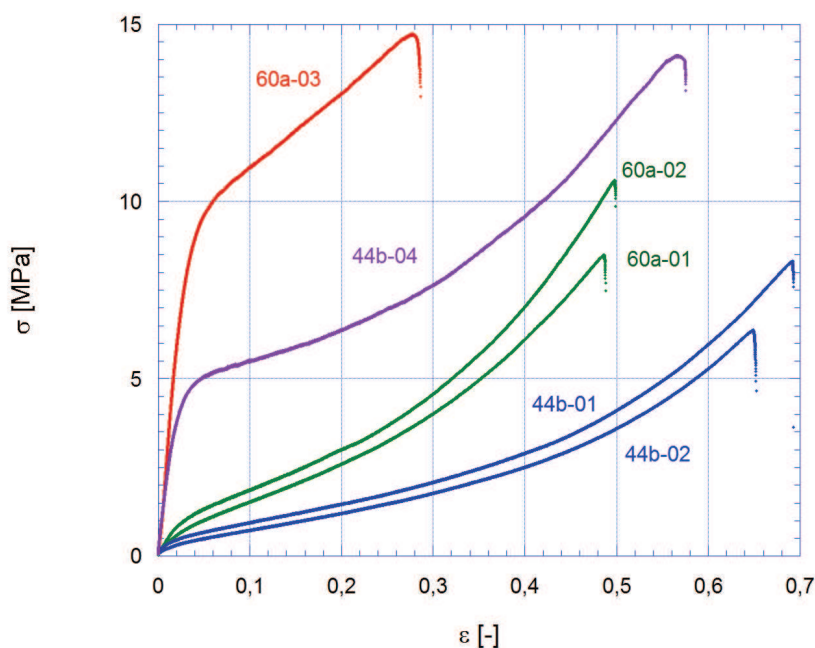
Tabulka 8.2: Hodnoty napěťových charakteristik určených z grafu 8.3

Vzorek	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,3}$ [MPa]
60a-01	1,54	4,00
60a-02	1,83	4,55
65b-02	2,58	5,96
65e-02	5,44	10,42

8.1.3 Stárnutí materiálu

Při studiu výsledků experimentů byla objevena skutečnost, že tahové křivky některých vzorků se až překvapivě výrazně liší od tahových křivek jiných vzorků stejného materiálu. Důkladným prozkoumáním výrobních podmínek, rozměrů vzorků a podmínek zkoušení byl vyloučen vliv tloušťky vzorků, tepelného zpracování, či vliv rychlosti zatěžování. Jediným rozdílem mezi těmito vzorky bylo datum provedení tahové zkoušky. Na základě této skutečnosti bylo provedeno několik experimentů cílených na stárnutí zkoumaného materiálu.

Vliv stárnutí čistého polyuretanu na průběh tahové křivky je znázorněn na obrázku 8.4.



Obrázek 8.4: Vliv stárnutí materiálu na průběh tahové křivky čistého PU, 60a-03 starší než 60a-01 a 60a-02, 44b-04 starší než 44b-01 a 44b-02, skupina 44b - TZ

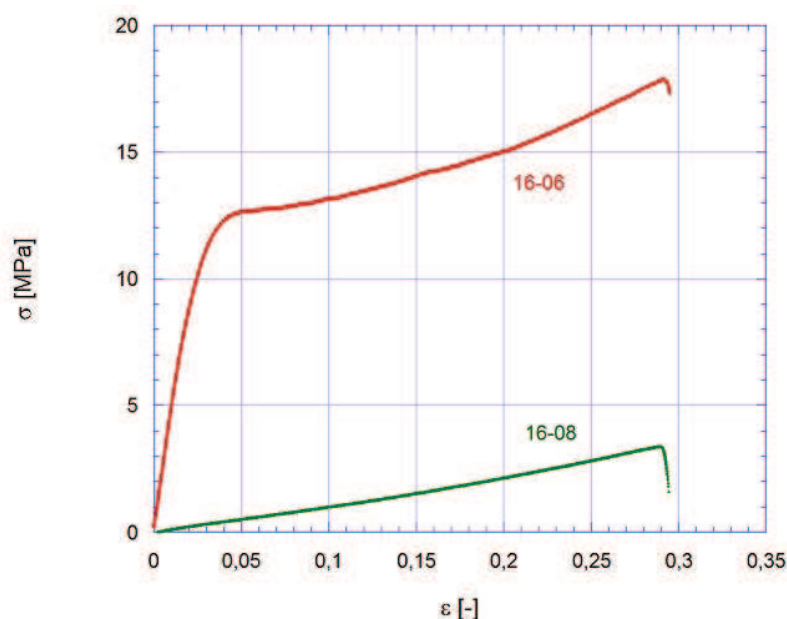
V grafu jsou vyneseny výsledky tahových zkoušek šesti vzorků čistého polyuretanu. Jedná se o dvě skupiny vzorků, z nichž jedna (60a) nebyla tepelně zpracována a druhá (44b) tuhle 24 hodin při pokojové teplotě a následně byla vložena na 48 hodin do pece, kde byla udržována teplota 60 °C. Dvojice vzorků 60a-01 a 60a-02 byla testována 54 dní po výrobě materiálu.

Třetí vzorek ze skupiny 60a pak po 190 dnech od výroby. Tahová zkouška vzorků 44b-01 a 44b-02 byla provedena 10 dní po výrobě materiálu, přičemž tahová zkouška vzorku 44b-03 proběhla až po 192 dnech od výroby. Z průběhu tahových křivek je zřejmé, že materiál prodělává ještě určitý čas po výrobě změny ve struktuře, které vedou ke změnám mechanických vlastností. Vlivem stárnutí došlo k výraznému nárůstu napětí a snížení deformace, při které dochází k lomu. Rozdíl v naměřených hodnotách síly, resp. napětí, u vzorků testovaných ve stejný den (60a-01, 60a-02, popř. 44b-01, 44b-02) je dán zejména rozdílným průřezem vzorků, ale samozřejmě také určitým rozptylem výsledků jednotlivých zkoušek. Rozdíl v průřezu u zmiňovaných vzorků dosahoval hodnoty cca 0,5 mm. Z grafu na obrázku 8.4 také vyplývá, že tepelně zpracovaný materiál (vzorky 44b) také podléhá časově závislým změnám ve struktuře, resp. změnám mechanických vlastností. Odečtené hodnoty napěťových charakteristik jsou uvedeny v tabulce 8.3.

Další důkaz silného vlivu stárnutí zkoumaného materiálu na průběh tahové křivky je demonstrován na obrázku 8.5.

Tabulka 8.3: Hodnoty napěťových charakteristik určených z grafu 8.4

Vzorek	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,3}$ [MPa]
60a-01	1,54	4,00
60a-02	1,83	4,55
60a-03	10,97	-
44b-01	0,95	2,06
44b-02	0,70	1,76
44b-04	5,48	7,60

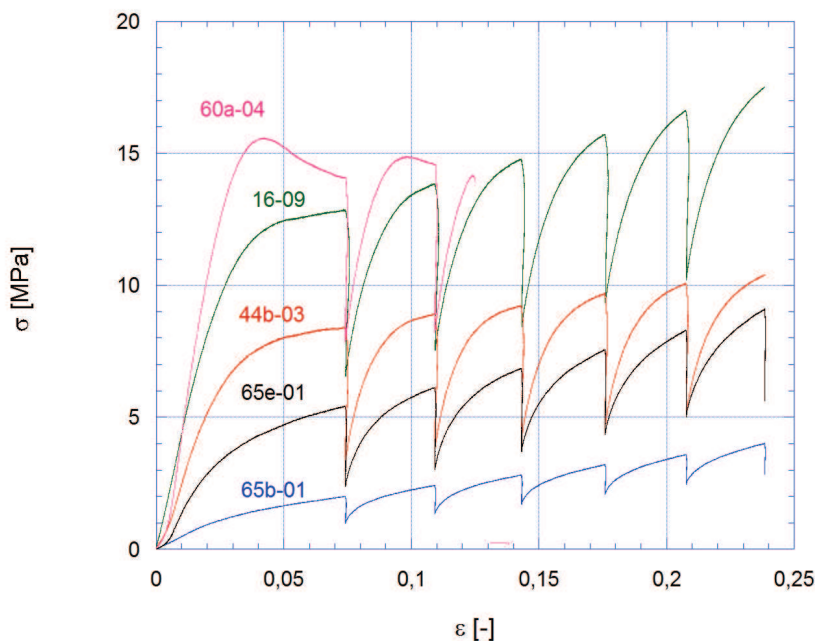


Obrázek 8.5: Změna průběhu tahové křivky čistého PU po 8 měsících

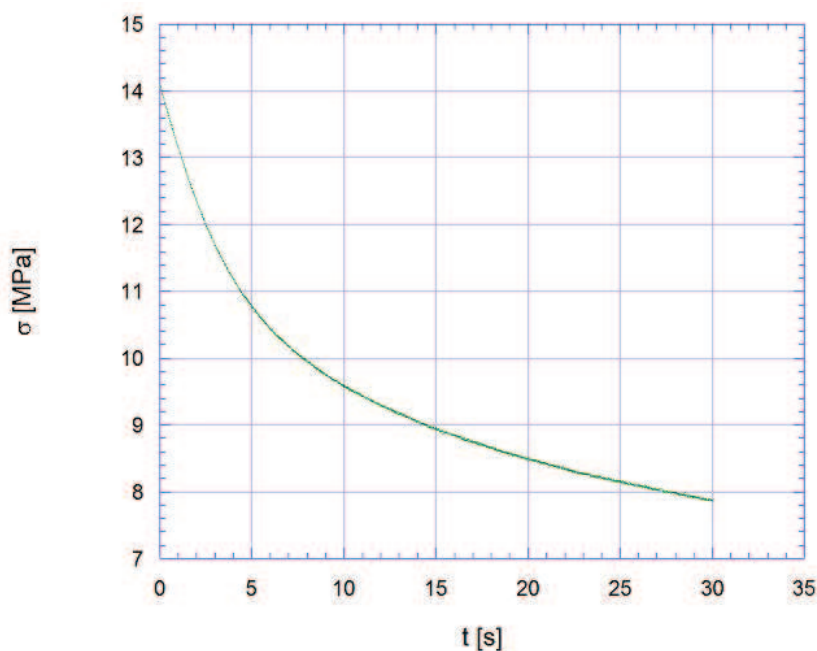
Jsou zde vyneseny křivky dvou vzorků čistého PU vyrobené ve stejný den, avšak rozdíl mezi daty, kdy byly uskutečněny tahové zkoušky, byl téměř 8 měsíců (237 dní). Vliv rozdílného průřezu vzorku je v tomto případě zanedbatelný, neboť zde vzorek s mírně větším průřezem (16-06) vykazuje daleko vyšší hodnoty skutečného napětí. Tak výrazný rozdíl ve výsledcích tahových zkoušek těchto dvou vzorků je tedy dán pouze vlivem stárnutí materiálu. Napětí při skutečné deformaci $\varepsilon = 0,1$ se pro vzorek 16-08 rovná 1,00 MPa a u vzorku 16-06 se toto napětí rovná 13,17 MPa.

8.1.4 Zkoušky relaxace napětí čistého PU

Kromě tahových zkoušek byly provedeny také zkoušky relaxace napětí pro čistý PU. Byla navržena speciální zkouška relaxace, kdy byl vzorek nejprve protažen o 2 mm, následně byl 30 s držen při stejné deformaci. Po 30 vteřinách byl vzorek ještě čtyřikrát až pětkrát natažen o 1 mm, vždy s 30s prodlevou na určité deformaci. Celkem bylo tímto způsobem testováno 5 zkušebních těles. Výsledky měření jsou vyneseny v grafu skutečné napětí - skutečná deformace na obrázku 8.6. Všechna zkušební tělesa byly vyrobeny z čistého PU, mají však rozdílnou tloušťku, stáří a tepelné zpracování (viz tabulka 10.1). Rychlost zatěžování byla konstantní (rychlost pohybu příčnicku - 0,06 mm/s, tj. $\dot{\varepsilon} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Kromě vzorku 60a-04, který se porušil již po druhém relaxačním cyklu, byly všechny vzorky namáhány pěti relaxačními cykly. Z každé 30s prodlevy byla zkonstruována jedna relaxační křivka skutečné napětí - čas (viz obrázek 8.7). Je známo, že u kovových materiálů lze tuto křivku velmi často popsat logaritmickou závislostí a jednotlivé parametry této závislosti mají jasný fyzikální význam. [53] Cílem těchto experimentů bylo zjistit, zda pokles napětí u čistého PU při tomto testu také sleduje logaritmickou závislost, a srovnat parametry této závislosti s obvyklými parametry u kovových materiálů.



Obrázek 8.6: Graf závislosti skutečného napětí na skutečné deformaci (zkoušky relaxace)



Obrázek 8.7: Křivka relaxace pro první relaxační cyklus vzorku 60a-04

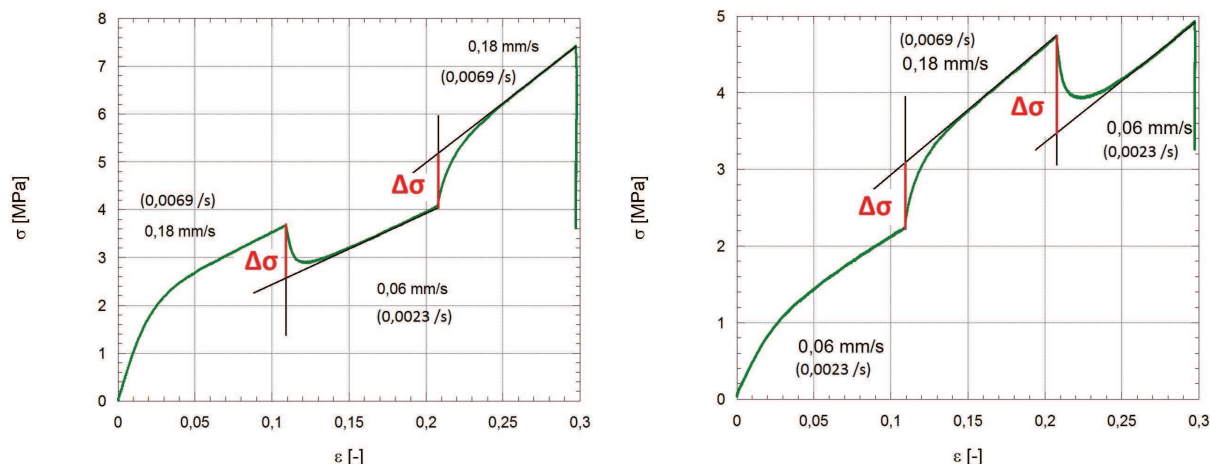
8.1.5 Zkoušky se změnou rychlosti deformace

Další možností stanovení aktivačního objemu je jeho určení pomocí změny rychlosti zatěžování v průběhu tahové zkoušky. [53] Opět bylo testováno 5 vzorků čistého PU, u kterých byl program zatěžování nastaven následovně:

- Vzorky 16-05, 65b-03, 65e-03:
 1. Posuv příčnicku o 3 mm s rychlostí 0,06 mm/s ($\dot{\epsilon} = 2,307 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).
 2. Posuv příčnicku o 3 mm s rychlostí 0,18 mm/s ($\dot{\epsilon} = 6,923 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).
 3. Posuv příčnicku o 3 mm s rychlostí 0,06 mm/s ($\dot{\epsilon} = 2,307 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).
- Vzorky 65b-04 a 65e-04:
 1. Posuv příčnicku o 3 mm s rychlostí 0,18 mm/s ($\dot{\epsilon} = 6,923 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).
 2. Posuv příčnicku o 3 mm s rychlostí 0,06 mm/s ($\dot{\epsilon} = 2,307 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).
 3. Posuv příčnicku o 3 mm s rychlostí 0,18 mm/s ($\dot{\epsilon} = 6,923 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).

Mezi jednotlivými změnami rychlosti deformace nebyla žádná časová prodleva.

Výsledky těchto zkoušek byly zpracovány ve formě grafů závislosti skutečného napětí na skutečné deformaci. U každého vzorku byla vytvořena křivka $\sigma - \epsilon$, ze které byly odečteny dvě hodnoty $\Delta\sigma$. Tahové křivky pro oba typy zkoušky se změnou rychlosti zatěžování v jejím průběhu jsou uvedeny na obrázku 8.8, kde je zároveň popsán princip odečtení hodnot $\Delta\sigma$. Odečtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 8.4.



Obrázek 8.8: Princip odečtení $\Delta\sigma$ ze změny rychlosti zatěžování v průběhu tahové zkoušky. Vlevo - typ zkoušky pro vzorky 65b-04, 65e-04, vpravo - typ zkoušky pro vzorky 16-05, 65b-03, 65e-03. V závorkách jsou uvedeny rychlosti deformace vzorků

8.2 Polyuretan plněný CNT (PU/CNT)

Hlavním cílem experimentů zaměřených na kompozitní materiál PU/CNT bylo stanovení vlivu uhlíkových nanotrubic na mechanické vlastnosti čistého PU. Vliv ostatních faktorů jako rychlost zatěžování, tepelné zpracování, tloušťka vzorků či stáří materiálu byl také experimentálně zkoumán, ovšem ne v takovém rozsahu jako u čistého PU, neboť již z několika málo zkoušek bylo zřejmé, že tyto faktory ovlivňují vlastnosti PU/CNT stejně jako čistý PU. Z tohoto důvodu bylo také nutné při porovnávání napěťových a deformačních charakteristik čistého PU a PU/CNT uvažovat pouze vzorky se stejnou tloušťkou, stářím, výrobním procesem a zkušebními podmínkami.

S ohledem na předpokládané použití materiálu jako vodivého nátěru byl stanoven obsah uhlíkových nanotrubic na 0,1 hm%. Již při takto malém množství plniva se výrazně mění vodivostní a optické vlastnosti. Změna mechanických vlastností byla experimentálně zkoumána a výsledky těchto experimentů jsou uvedeny v následujících podsekcích.

8.2.1 Porovnání výsledků tahových zkoušek PU/CNT (0,1 hm%) s výsledky tahových zkoušek čistého PU

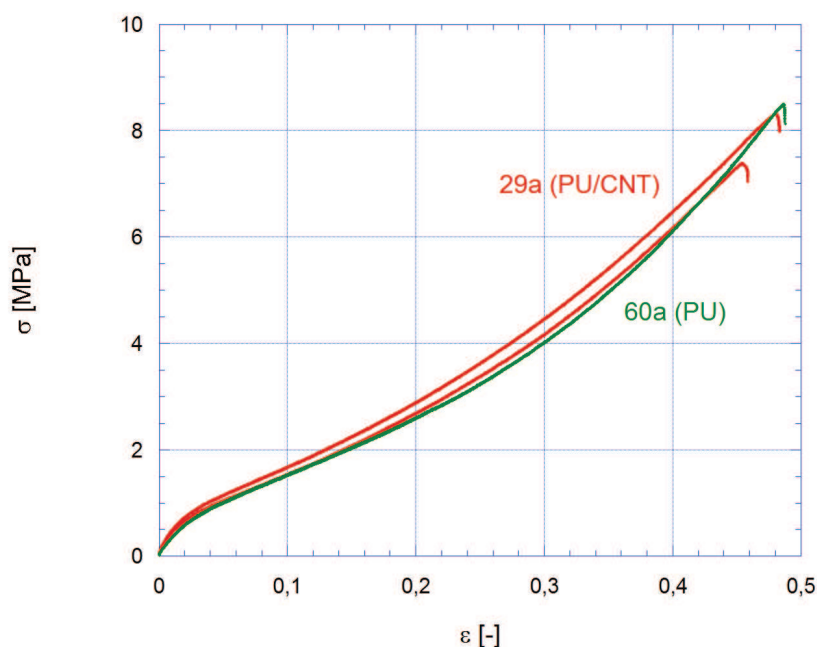
Z celkového počtu 31 zkušebních těles vyrobených z kompozitního materiálu PU/CNT bylo 23 s obsahem plniva 0,1 hm%. Jelikož nebyl materiál připraven najednou a byly testovány různé druhy tepelného zpracování (9 vzorků), bylo opět nutné brát v úvahu vliv těchto faktorů na výsledky tahových zkoušek. Pro určení zpevňujícího účinku CNT jakožto plniva testovaného kompozitního materiálu, byly porovnány tahové křivky PU/CNT s tahovými křivkami čistého PU. Při porovnávání těchto výsledků měření byla snaha minimalizovat vliv ostatních faktorů výběrem vhodných vzorků a určit tak míru zpevnění PU prostřednictvím CNT co nejpřesněji.

Nejprve byly zkoumány tahové vlastnosti tepelně nezpracovaného PU/CNT. V grafu na

Tabulka 8.4: Odečtené hodnoty $\Delta\sigma$ z tahových křivek se změnou rychlosti zatěžování

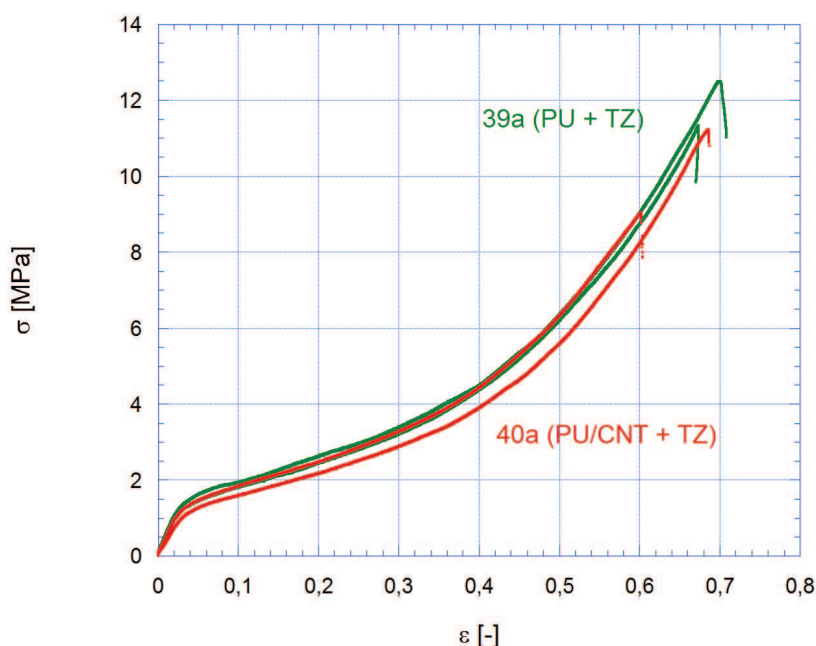
Vzorek	přechod mezi rychlostmi deformace [s^{-1}]	$\Delta\sigma$ [MPa]
16-05	0,0023 \rightarrow 0,0069	4,750
16-05	0,0069 \rightarrow 0,0023	4,625
65b-04	0,0069 \rightarrow 0,0023	1,110
65b-04	0,0023 \rightarrow 0,0069	1,150
65e-04	0,0069 \rightarrow 0,0023	2,440
65e-04	0,0023 \rightarrow 0,0069	2,300
65b-03	0,0023 \rightarrow 0,0069	0,850
65b-03	0,0069 \rightarrow 0,0023	1,300
65e-03	0,0023 \rightarrow 0,0069	2,200
65e-03	0,0069 \rightarrow 0,0023	3,070

obrázku 8.9 jsou pak vyneseny dvě tahové křivky vzorků typu 29a a pro srovnání je zde také vykreslena tahová křivka čistého PU (60a). Graf ukazuje mírně vyšší hodnoty napěťových charakteristik u vzorků z kompozitního materiálu. U kompozitu PU/CNT jsou to konkrétně hodnoty $\sigma_{0,1} = 1,55$ a $1,67$ MPa a $\sigma_{0,3} = 4,16$ a $4,46$ MPa. U čistého PU jsou to hodnoty $\sigma_{0,1} = 1,54$ MPa a $\sigma_{0,3} = 4,00$ MPa. Z ohledem na rozdíl v průřezu vzorků ($S_{PU} = 5 \text{ mm}^2$, $S_{PU/CNT} = 4,2 \text{ mm}^2$ a $4,5 \text{ mm}^2$) a stáří (rozdíl 9 dnů) však není správné připisovat efekt zpevnění vyplývající z grafu pouze uhlíkovým nanotrubičkám.



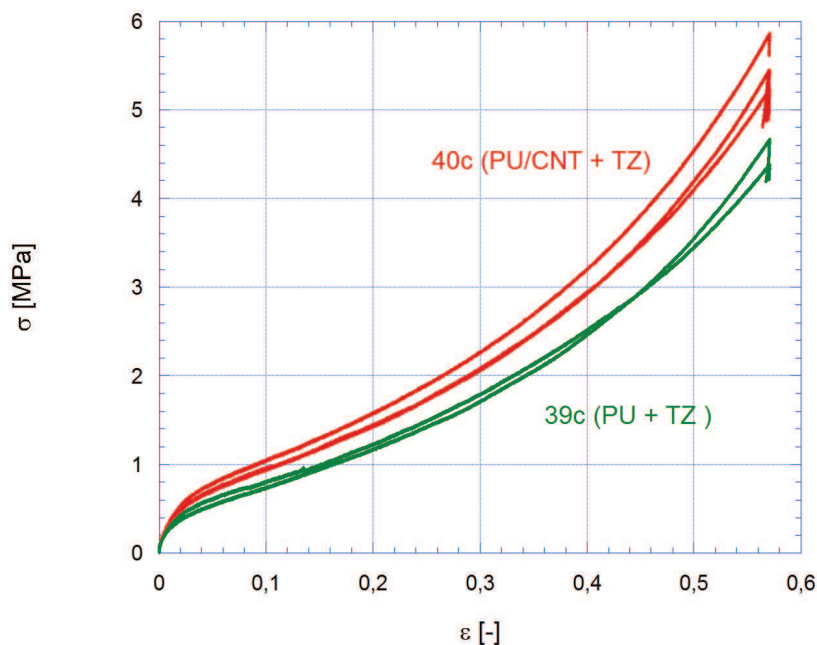
Obrázek 8.9: Srovnání výsledků tahových zkoušek PU a PU/CNT (0,1 hm%) bez TZ, PU/CNT - 2 vzorky ze skupiny 29a, PU - 1 vzorek ze skupiny 60a

Další srovnání výsledků tahových zkoušek čistého PU a PU/CNT s obsahem 0,1 hm% CNT je uvedeno na obrázku 8.10. V grafu na tomto obrázku jsou vyneseny tahové křivky zkušebních těles 39a (2 vzorky - PU) a 40a (2 vzorky - PU/CNT). Všechny vzorky uvedené v grafu byly tepelně zpracovány při 60 °C po dobu 48 hodin. Průřez obou vzorků čistého PU byl 5 mm². Průřez vzorků vyrobených z PU/CNT byl 5 mm² a 5,2 mm². Stáří vzorků, tepelné zpracování a parametry tahové zkoušky byly totožné, proto lze konstatovat, že rozdíl v průběhu tahových křivek je způsoben vlivem CNT na PU matici. Pokud neuvažujeme vzorek s největším průřezem (spodní červená křivka), mají ostatní vzorky shodný průběh tahové křivky a dosahují podobných hodnot napěťových charakteristik (PU: $\sigma_{0,1} = 1,78$ a $1,92$ MPa, $\sigma_{0,3} = 2,44$ a $2,63$ MPa; PU/CNT: $\sigma_{0,1} = 1,83$ MPa, $\sigma_{0,3} = 2,49$ MPa). Tahová křivka vzorku z PU/CNT leží mezi tahovými křivkami vzorků z čistého PU, což ukazuje, že ke zpevnění matrice prostřednictvím CNT v tomto případě nedošlo. Rozdíl mezi průběhem tahových křivek vzorků z PU/CNT je pravděpodobně způsoben mírným rozdílem průřezů těchto vzorků. Hodnoty napěťových charakteristik vzorku s největší tloušťkou jsou $\sigma_{0,1} = 1,59$ MPa a $\sigma_{0,3} = 2,16$ MPa.



Obrázek 8.10: Srovnání výsledků tahových zkoušek PU a PU/CNT (0,1 hm%), typ 39a - 2 vzorky, typ 40a - 2 vzorky, tepelné zpracování u všech vzorků 60 °C / 48 h

V následujících experimentech byly porovnávány výsledky experimentů u vzorků PU a PU/CNT, které byly zpracovány metodou tepelného zpracování, zvolenou jako ideální z hlediska výrobní technologie a spolehlivosti (viz sekce 5.4). Jedná se o proceduru, kdy je materiál po ztuhnutí nejprve ponechán 24 hodin při pokojové teplotě a následně je umístěn do pece na 48 hodin při teplotě 60 °C. Výsledky takto zpracovaných vzorků jsou uvedeny ve formě tahových křivek na obrázku 8.11.

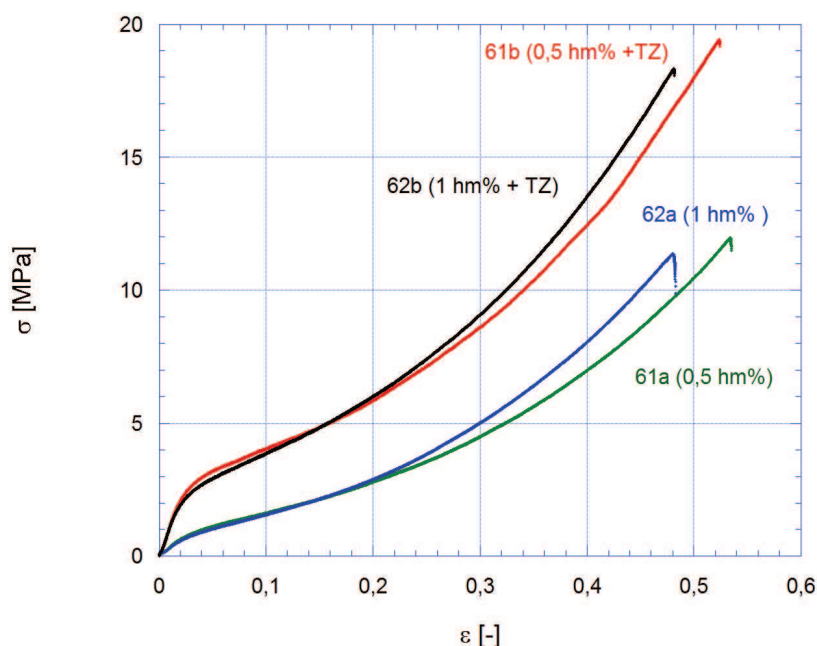


Obrázek 8.11: Srovnání výsledků takových zkoušek PU a PU/CNT (0,1 hm%), typ 40c - 3 vzorky, typ 39c - 2 vzorky, tepelné zpracování u všech vzorků RT / 24h + 60 °C / 48 h

Jsou zde vyneseny křivky 3 vzorků typu 40c (PU/CNT) a 2 vzorků typu 39c (PU). Tahová zkouška v tomto případě neproběhla až do porušení materiálu, ale po určitém posunutí příčnicku byla zkouška u všech vzorků přerušena. Všechny vzorky byly stejně staré a byly podrobeny již zmiňovanému tepelnému zpracování. Průřezy vzorků byly podobné (PU: 4,9 mm² a 5,2 mm²; PU/CNT: 4,8 mm², 4,8 mm² a 5,0 mm²). Hodnoty určovaných charakteristik čistého PU jsou: $\sigma_{0,1} = 0,72$ a $0,81$ MPa, $\sigma_{0,3} = 1,70$ a $1,79$ MPa. Oproti tomu hodnoty napěťových charakteristik PU/CNT jsou: $\sigma_{0,1} = 0,94$, $0,95$ a $1,05$ MPa, $\sigma_{0,3} = 2,05$, $2,07$ a $2,25$ MPa. Z těchto výsledků lze usuzovat, že při tomto způsobu tepelného zpracování dochází ke zvýšení napěťových charakteristik PU/CNT oproti čistému PU. Efekt vytvrzení PU pomocí CNT však není ani v tomto případě tak výrazný, jak se předpokládalo.

8.2.2 Vliv koncentrace uhlíkových nanotrubic

Nárůst hodnot napěťových a deformačních charakteristik u PU/CNT s obsahem plniva 0,1 hm% oproti čistému PU nebyl příliš výrazný. Proto byly připraveny vzorky s vyšším obsahem uhlíkových nanotrubic (0,5 hm% a 1 hm%). Tyto vzorky byly poté zkoušeny tahem a výsledky těchto experimentů umožnily určit vliv obsahu plniva v PU/CNT na jeho mechanické vlastnosti. Celkem bylo připraveno 8 vzorků s vyšším obsahem CNT (4 vzorky s obsahem 0,5 hm% a 4 vzorky s obsahem 1 hm%). Z těchto osmi vzorků byly 4 vzorky bez tepelného zpracování a 4 vzorky byly po 48 hodinách tuhnutí při pokojové teplotě dány do pece na 48 hodin při 100 °C.



Obrázek 8.12: Tahové křivky PU/CNT s obsahem 0,5 hm% a 1 hm% (TZ - tepelné zpracování RT / 48 h + 100 °C / 48 h)

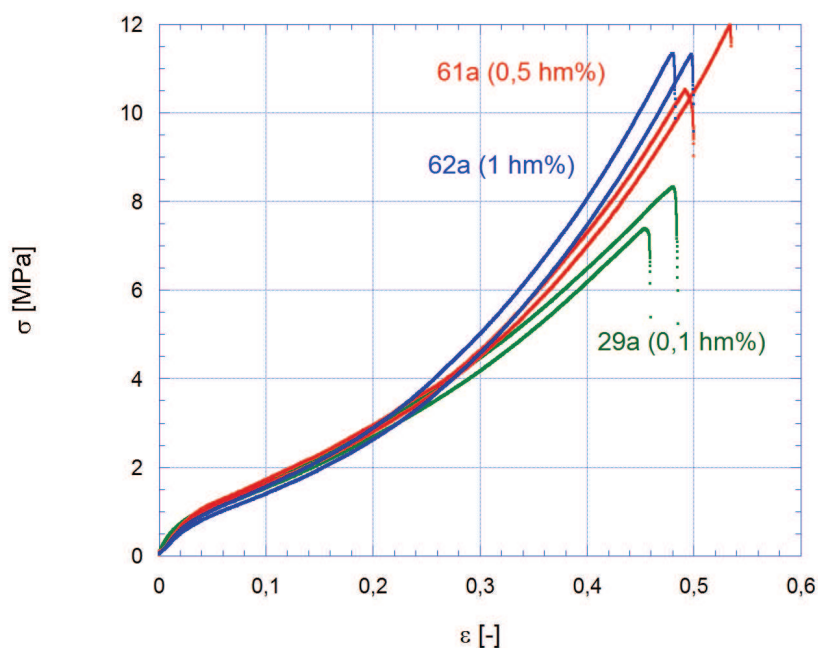
Při hodnocení výsledků byl opět brán v potaz vliv všech zkoumaných faktorů (tloušťka, stáří atd.) a vhodným výběrem vzorků byl tento vliv minimalizován.

Výsledky tahových křivek kompozitů PU/CNT s vyššími obsahy plniva jsou vyneseny do grafu na obrázku 8.12. Vzorky označené číslem 61 obsahovaly 0,5 hm% CNT, kdežto vzorky označené číslem 62 obsahovaly 1 hm% CNT. Písmena *a* a *b* značí proces tepelného zpracování (*a* - bez TZ, *b* - 48 h / pokojová teplota, 48 h / 100 °C). Výsledky tahových křivek ukazují mírný nárůst napětí s rostoucím obsahem CNT. Daleko větší vliv na mechanické vlastnosti však mělo tepelné zpracování tohoto materiálu. Tepelně zpracované vzorky obou typů materiálu vykazují vysoký nárůst napěťových charakteristik oproti stavu bez tepelného zpracování. Hodnoty těchto napěťových charakteristik jsou uvedeny v tabulce 8.5.

Tabulka 8.5: Hodnoty napěťových charakteristik odečtené z grafu 8.12

Vzorek	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,3}$ [MPa]
61a	1,61	4,49
61b	4,02	8,59
62a	1,54	5,01
62b	3,82	9,06

Vliv obsahu CNT na tahové křivky zkoumaného kompozitu bez tepelného zpracování je znázorněn v grafu na obrázku 8.13.



Obrázek 8.13: Vliv obsahu CNT na tahovou křivku kompozitu PU/CNT

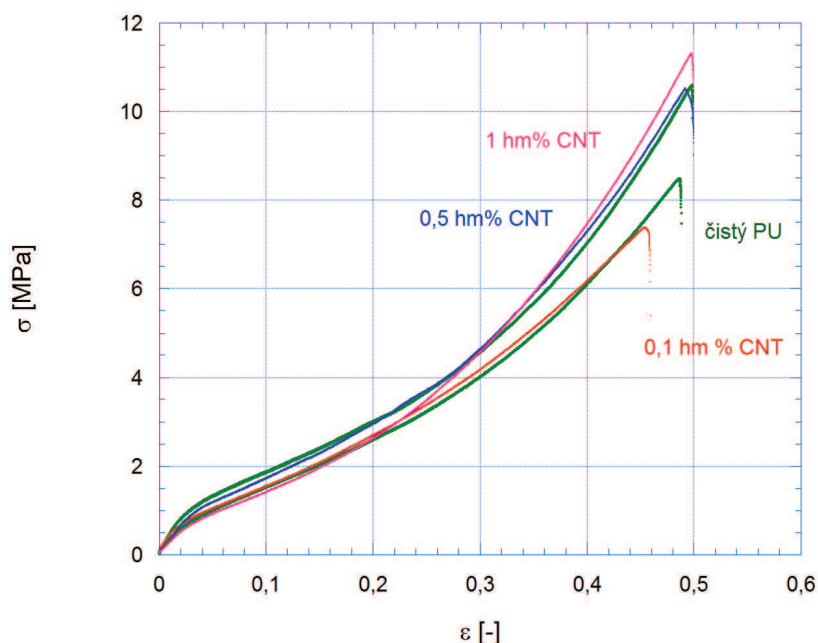
V grafu jsou vyneseny výsledky tahových zkoušek tří druhů materiálů lišících se obsahem CNT. Zdá se, že vyšší obsah CNT má za následek vyšší hodnoty napětí, avšak tento vliv není zdaleka tak velký, jako vliv stárnutí materiálu, tepelného zpracování či tloušťky vzorků. Vliv rostoucího obsahu CNT je pozorovatelný až po překročení deformace 0,3. Pod hodnotou skutečné deformace 0,3 je průběh tahových křivek těchto šesti vzorků téměř totožný. Hodnoty odečtených napěťových charakteristik viz tabulka 8.6.

Tabulka 8.6: Hodnoty napěťových charakteristik odečtených z grafu 8.13

Vzorek	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,3}$ [MPa]
29a	1,55	4,16
29a	1,67	4,46
61a	1,61	4,49
61a	1,69	4,59
62a	1,41	4,55
62a	1,54	5,01

Tahové křivky materiálů PU/CNT plněných různým množstvím CNT byly porovnány s tahovou křivkou čistého PU. Toto porovnání je znázorněno na obrázku 8.14. V grafu jsou vyneseny výsledky tahových zkoušek 5 vzorků, z nichž 2 jsou z čistého PU a zbylé 3 z PU/CNT. Žádný z těchto pěti zkoumaných vzorků nebyl tepelně zpracován. U vzorků z čistého PU byl rozdíl v tloušťce cca 0,4 mm², což odpovídá rozdílu v průběhu tahových křivek těchto vzorků. Z grafu lze usoudit, že zpevnění PU pomocí CNT je při nízkém obsahu plniva (do 1 hm%)

velmi malé až neprokazatelné, a při porovnání například se zpevněním v důsledku stárnutí zanedbatelné. Konkrétní hodnoty napěťových charakteristik viz tabulka 8.7.



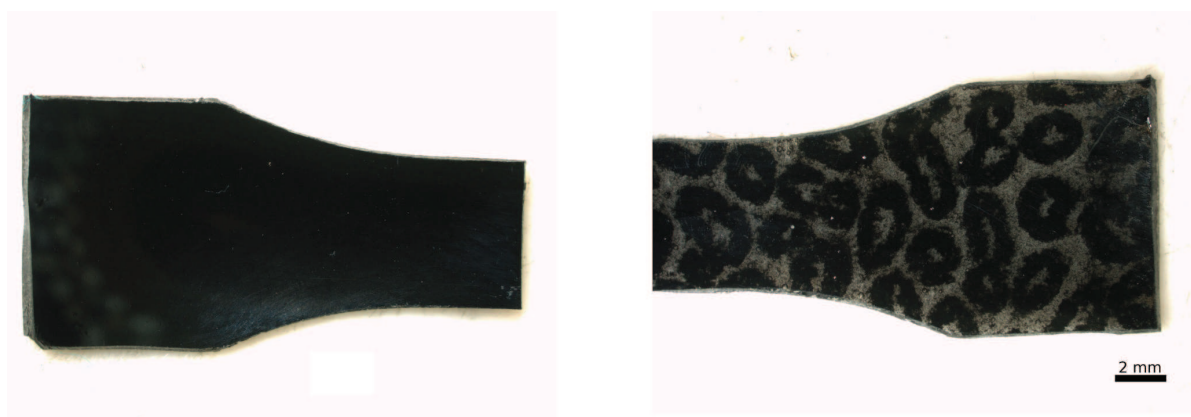
Obrázek 8.14: Porovnání tahových křivek PU% CNT (0,1 hm%, 0,5 hm%, 1 hm%) s tahovými křivkami PU

Tabulka 8.7: Hodnoty Napěťových charakteristik odečtených z grafu 8.14

Vzorek	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,3}$ [MPa]
0,1 hm% CNT	1,55	4,16
0,5 hm% CNT	1,69	4,59
1 hm% CNT	1,41	4,55
PU	1,54	4,00
PU	1,83	4,55

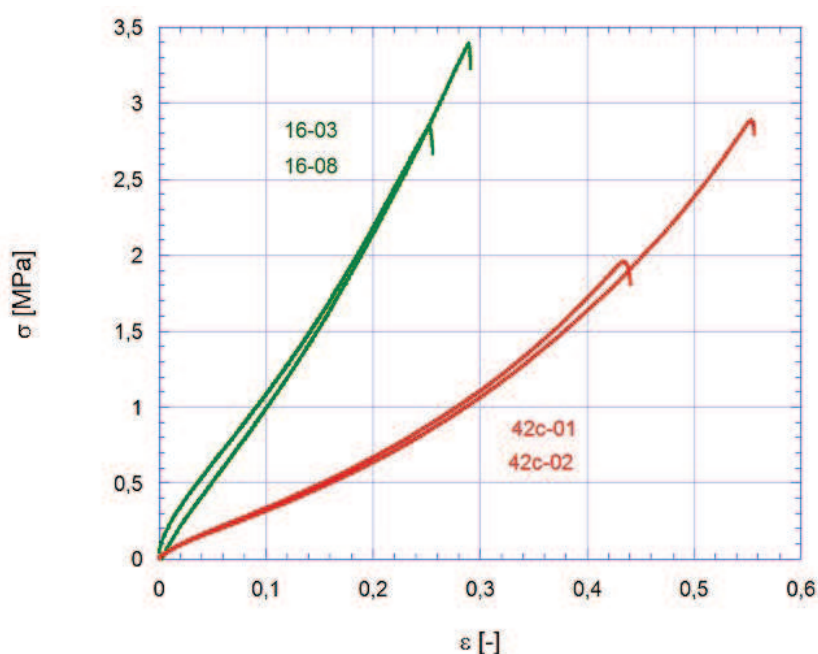
8.2.3 Vliv nerovnoměrného rozložení uhlíkových nanotrubiček

Při vizuální kontrole některých zkušebních těles z PU/CNT byla zjištěna strukturní nedokonalost, a to konkrétně nerovnoměrné rozložení CNT. Uhlíkové nanotrubičky tvořily makroskopické shluky, mezi kterými pak byly místa s malou nebo žádnou koncentrací nanotrubiček (průsvitná místa). Příčinou tohoto defektu bylo zřejmě příliš dlouhé rozmíchávání CNT v PU pomocí magnetické míchačky. Vzhled této struktury je zdokumentován na obrázku 8.15.



Obrázek 8.15: Přetržené vzorky z PU/CNT, vpravo - makroskopické shluky CNT v materiálu, vlevo - homogenní disperze CNT

Vzorky s nehomogenním rozložením CNT byly také zkoušeny v tahu a výsledky zkoušek byly porovnány s tahovými křivkami čistého PU. V grafu na obrázku 8.16 jsou vyneseny 2 tahové křivky čistého PU (vzorky 16-03 a 16-08) a 2 křivky PU/CNT s nerovnoměrně rozmístěnými nanotrubičkami. Všechny vzorky tuhly při pokojové teplotě (bez TZ). Z polohy tahových křivek vzorků PU/CNT je zřejmé, že shluky nanotrubiček v materiálu působí negativně na jeho napěťové charakteristiky a místo zpevňujícího efektu mají efekt opačný. Hodnoty určených napěťových charakteristik jsou pro čistý PU (16-03 a 16-08) $\sigma_{0,1} = 1,00$ a $1,08$ MPa a pro PU/CNT (42c-01 a 42c-02) $\sigma_{0,1} = 0,32$ a $0,34$ MPa.

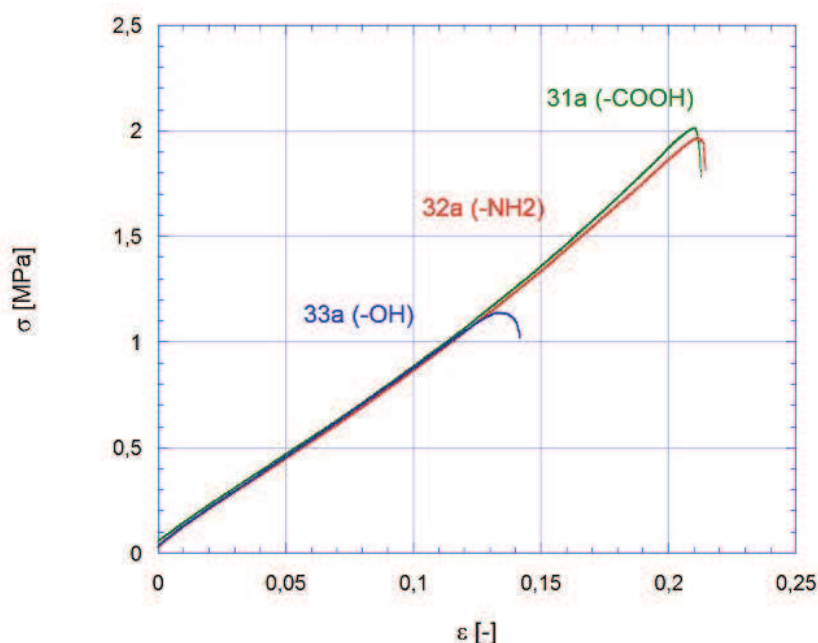


Obrázek 8.16: Vliv nerovnoměrného rozložení nanotrubiček v PU (čistý PU- zelená, PU/CNT s nerovnoměrně rozmístěnými CNT - červená)

8.3 Polyuretan plněný funkcionalizovanými uhlíkovými nanotrubičkami PU/FCNT

Zpevnění polyuretanové matrice prostřednictvím uhlíkových nanotrubiček nebylo jednoznačně prokázáno. Jednou z příčin nedostatečného zpevnění mohl být neefektivní přenos napětí na rozhraní matrice a CNT. Přenos napětí z PU matrice na CNT by mohl být uskutečněn díky funkcionalizaci CNT. Bylo provedeno celkem 19 tahových zkoušek kompozitního materiálu s PU matricí a funkcionalizovanými uhlíkovými nanotrubičkami (PU/FCNT). Experimenty byly zaměřeny na porovnání mechanických vlastností PU/FCNT s PU/CNT a s čistým PU. Dále byl také zkoumán vliv jednotlivých skupin navázaných na CNT na průběh tahové křivky. Bylo testováno 5 vzorků se skupinou -COOH, 4 vzorky se skupinou -OH a 2 vzorky se skupinou -NH₂. Dalších 8 vzorků patřilo do skupiny FUPP, kde byla provedena funkcionalizace pomocí plazmové tužky. Všechny vzorky PU/FCNT byly vyrobeny s koncentrací FCNT 0,1 hm%.

V grafu na obrázku 8.17 jsou zdokumentovány výsledky tahových zkoušek tří vzorků lišících se chemickými skupinami navázanými na CNT.

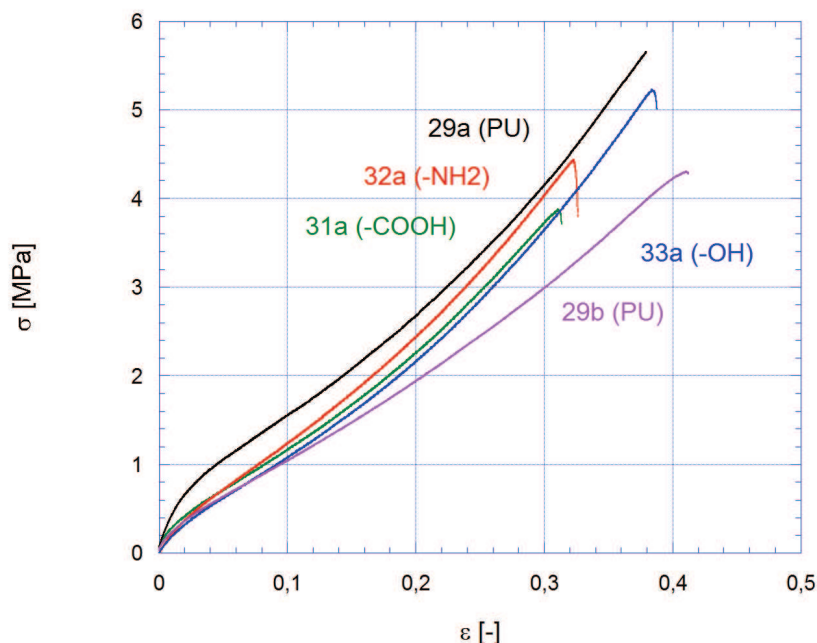


Obrázek 8.17: Tahové křivky PU/FCNT (-OH, -COOH, -NH₂)

Tyto vzorky byly stejně staré a jejich průřez byl 5,4 mm², 5,7 mm² a 5,9 mm². I přes tento rozdíl v průřezu jednotlivých vzorků mají tahové křivky stejný průběh a $\sigma_{0,1}$ dosahuje hodnot kolem 0,9 MPa u všech tří vzorků. Průběh tahové křivky PU/FCNT není v tomto případě téměř vůbec závislý na druhu molekul navázaných na CNT. K porušení vzorků došlo v tomto případě již při poměrně malé deformaci. Je možné, že vliv průřezu či druhu navázaných skupin by byl zřetelnější při větších deformacích (např. obr. 8.18).

Na obrázku 8.18 jsou porovnány výsledky tahových zkoušek kompozitu PU/FCNT s výsledky tahových zkoušek čistého PU. Co se týče materiálu PU/FCNT, jedná se o vzorky typu

31a, 32a a 33a, které byly testovány o 8 dní později než vzorky, jejichž tahové křivky jsou uvedeny na obrázku 8.17. Vzorky 29a a 29b byly zkoušeny pouze o jeden den dříve, což by se v grafu nemělo projevit. Zásadní je však rozdíl v průřezu vzorků.



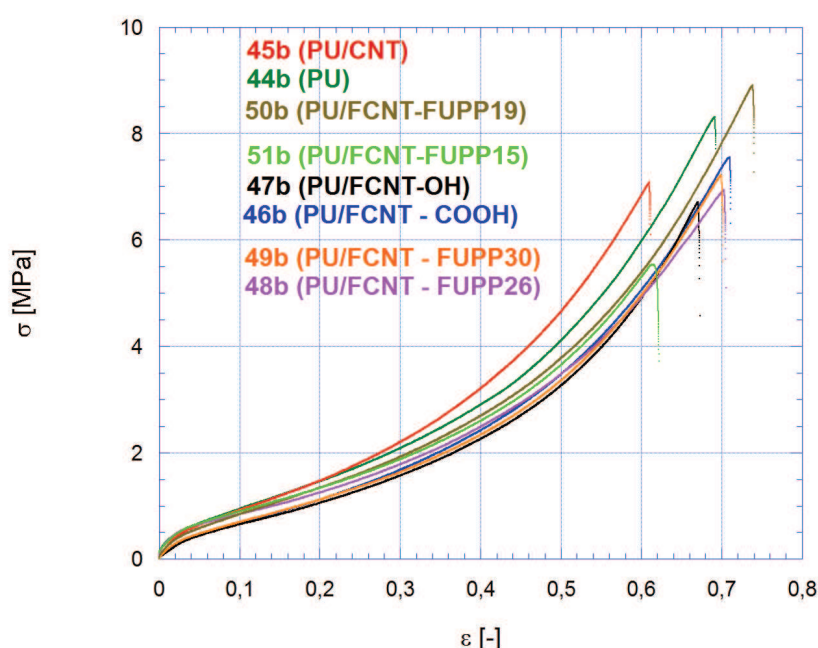
Obrázek 8.18: Porovnání tahových křivek PU/FCNT a PU

Zatímco zkušební tělesa z materiálu PU/FCNT mají podobnou hodnotu průřezu ($5,3 \text{ mm}^2$, $5,5 \text{ mm}^2$ a $5,6 \text{ mm}^2$), zkušební těleso z čistého PU typu 29a mělo průřez pouze $4,2 \text{ mm}^2$ a typ 29b zase $6,4 \text{ mm}^2$. Tyto rozdíly jsou potom v grafu dobře patrné. Lze předpokládat, že pokud by měl vzorek z PU průřez podobný vzorkům z PU/FCNT, ležela by jeho tahová křivka někde mezi tahovými křivkami 29a a 29b. V tom případě by křivka čistého PU měla podobný průběh jako tahové křivky PU/FCNT. To znamená, že ani funkcionizace uhlíkových nanotrubiček nevedla k výraznému zpevnění kompozitního materiálu. Malý rozdíl v průběhu tahových křivek vzorků z PU/FCNT je pravděpodobně dán rozdílem jejich průřezů. Je zde však možnost, že jistý vliv na uvedené křivky má i druh funkcionizace. Nicméně žádné výrazné změny oproti čistému PU nebyly pozorovány. Odečtené napěťové charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 8.8.

Dalším testovaným materiálem byl PU/FCNT, u kterého byla provedena funkcionizace za pomoci plasmové tužky (FUPP). Celkem bylo takto připraveno 8 vzorků lišících se v podmínkách přípravy (viz kapitola 5). Byly opět provedeny tahové zkoušky a výsledky byly vyneseny do grafu (obrázek 8.19) a porovnány s výsledky tahových zkoušek již dříve testovaných materiálů. V grafu 8.19 jsou vykresleny 4 tahové křivky vzorků z PU/FCNT funkcionizovaných pomocí plasmové tužky, dále 2 tahové křivky vzorků z PU/FCNT (-OH, -COOH), jedna křivka vzorku z PU/CNT a jedna křivka vzorku z čistého PU.

Tabulka 8.8: Hodnoty napěťových charakteristik určených z grafu 8.18

Vzorek	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,3}$ [MPa]
29a	1,55	4,14
29b	1,05	2,97
31a	1,17	3,72
32a	1,24	4,04
33a	1,08	3,64



Obrázek 8.19: Výsledky tahových zkoušek materiálu PU/FCNT (FUPP), všechny vzorky tepelně zpracovány (RT / 24 h + 60 °C / 48 h)

Všechny vzorky byly testovány 10 dní po výrobě materiálu, prošly stejným tepelným zpracováním (RT / 24 h + 60 °C / 48 h) a jejich průřez se pohybuje od 4,9 mm² do 5,7 mm². V grafu lze opět pozorovat podobný průběh všech tahových křivek a pouze malé rozdíly v hodnotách napěťových charakteristik, které jsou zde nejspíš dány rozdílem v průřezu jednotlivých zkušebních těles. Zdá se, že při použitém tepelném zpracování RT / 24 h + 60 °C / 48 h funkcionalizované nanotrubičky nemají žádný zpevňující účinek, neboť všechny vzorky z PU/FCNT měly menší průřez než vzorek z PU (tmavě zelená křivka), a i přesto vykazují nižší hodnoty napěťových charakteristik. Vzorek, jehož tahová křivka leží nad tahovou křivkou PU je z kompozitního PU/CNT (0,1 hm% CNT). Vyšší hodnoty napěťových charakteristik pravděpodobně opět souvisí s jeho průřezem, neboť ten činí pouze 5,0 mm², což je o 0,7 mm² méně oproti vzorku z PU. Odečtené hodnoty určovaných charakteristik jsou uvedeny v tabulce 8.9.

Tabulka 8.9: Hodnoty napěťových charakteristik odečtených z grafu 8.19

Vzorek	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,3}$ [MPa]
44b	0,94	2,08
45b	0,93	2,18
46b	0,65	1,67
47b	0,64	1,57
48b	0,84	1,77
49b	0,67	1,61
50b	0,84	1,91
51b	0,87	1,87

Kapitola 9

Diskuze výsledků

9.1 Tahové vlastnosti PU

V sekci 8.1 byly podrobněji popsány tahové vlastnosti a vliv různých faktorů na tyto vlastnosti u vzorků z PU. Prvním zkoumaným faktorem byla rychlost zatěžování, která, jak je známo, u polymerních materiálů výrazně ovlivňuje výsledky tahových zkoušek. Byly testovány 3 rychlosti zatěžování, jejichž vliv na průběh tahových křivek PU lze pozorovat v grafu na obrázku 8.2. Výrazná změna hodnot napěťových charakteristik spjatá se změnou rychlosti zatěžování je zřejmá při pohledu na tabulku 8.1, kde jsou tyto charakteristiky uvedeny. S rostoucí rychlostí deformace došlo k výraznému nárůstu jak přímo odečtených napěťových charakteristik ($\sigma_{0,1}$, $\sigma_{0,3}$, a σ_y), tak charakteristiky určené z počáteční „lineární“ části tahových křivek (E) (viz tabulka 8.1). Právě závislost modulu pružnosti E na rychlost deformace je pro polymerní materiály typická. [46, 54]

Dalším studovaným faktorem byl rozdíl v tloušťkách u jednotlivých vzorků. Z výsledků tahových zkoušek vzorků s cíleně rozdílnou tloušťkou byl zkonstruován graf 8.3, ve kterém je možno pozorovat vliv tloušťky vzorků na tahové vlastnosti. Tenčí vzorky (menší průřez) dosahovaly vyšších napěťových charakteristik a už při poměrně malém rozdílu tloušťky vzorků byl tento vliv zaznamenanatelný. Nárůst hodnot napěťových charakteristik u vzorku s téměř polovičním průřezem byl až 100%.

V práci [55] autoři popisují tvrdou povrchovou vrstvu, jež vzniká na povrchu PU například kompozitu PU/(F)CNT v procesu přípravy materiálu. Tvrdost této vrstvy je až několikanásobně vyšší než tvrdost materiálu ve větší vzdálenosti od povrchu. Rozdíl tvrdostí v povrchové vrstvě a uvnitř materiálu připisují autoři této práce reakci povrchové vrstvy s atmosférou v procesu přípravy materiálu. Je pravděpodobné, že tato tvrdá vrstva bude vykazovat i vyšší hodnoty napěťových charakteristik a zvyšovat tak celkovou pevnost PU či kompozitu PU/(F)CNT. Na základě této skutečnosti lze předpokládat, že se tvrdá povrchová vrstva projevila také na výsledcích srovnání tahových křivek zkušebních vzorků s rozdílnou tloušťkou, neboť u tenčích zkušebních těles je podíl tvrdé vrstvy ku „měkkému“ vnitřnímu materiálu vyšší, než u vzorků s větší tloušťkou.

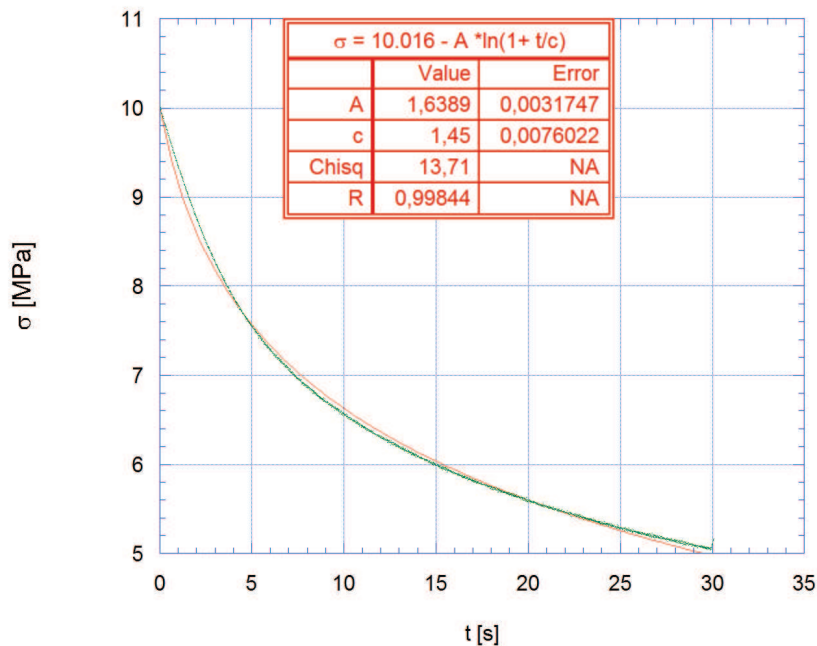
Posledním faktorem, který výrazně ovlivňoval chování PU při zatěžování v tahu, bylo stárání materiálu. S postupujícím časem zřejmě v materiálu docházelo k jistým změnám struktury řetězců či jejich složení, jež se projevovaly zpevněním tohoto materiálu. Důvodem změn mohla být reakce PU s atmosférou či světelným zářením, vysychání materiálu nebo postupná

polymerizace. Graf na obrázku 8.4 ukazuje změnu průběhu tahové křivky po 136 respektive 182 dnech. Změny tahových vlastností se týkaly také vzorků, které byly v průběhu přípravy materiálu tepelně zpracovány. Odečtené napěťové charakteristiky dosahovaly po 136 dnech u tepelně nezpracovaného materiálu téměř o 550 % vyšších hodnot. U tepelně zpracovaného materiálu byl tento nárůst po 182 dnech o 400 % ($\sigma_{0,1}$) respektive 560 % ($\sigma_{0,3}$).

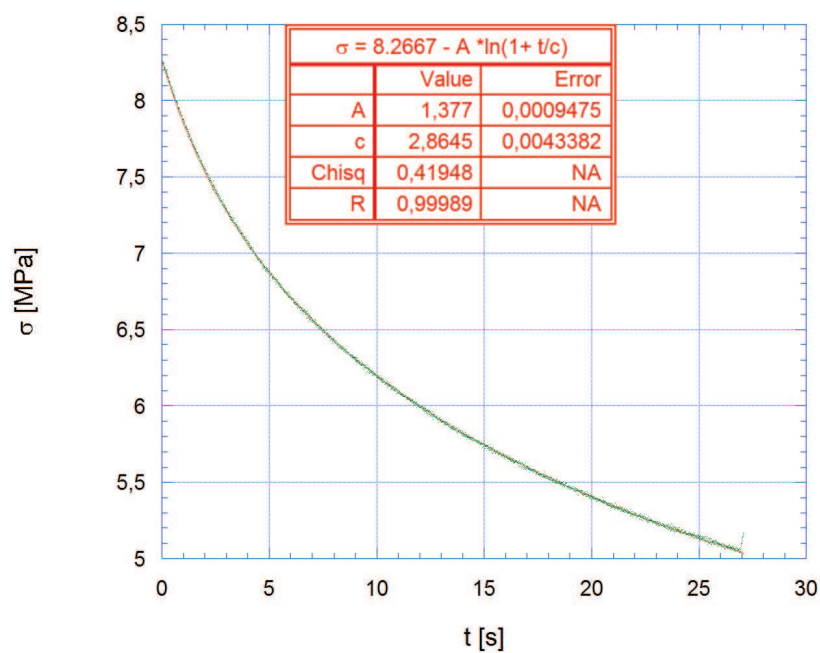
V sekci 8.1.4 bylo uvedeno, že kromě tahových zkoušek byly provedeny také zkoušky relaxace napětí čistého PU. V literatuře se podobné experimenty u PU materiálů téměř nevyskytují. Více zkoumanými materiály z hlediska relaxace napětí jsou kovy. U kovů lze v některých případech popsat průběh relaxační křivky logaritmickou funkcí. [53] Cílem experimentů bylo zjistit, zda je možné proložení relaxační křivky logaritmickou funkcí také u PU. Pro každý testovaný vzorek bylo zkonstruováno několik křivek relaxace, které byly proloženy logaritmickou funkcí tvaru:

$$\sigma_0 - \sigma = A \cdot \ln(1 + t/c). \quad (9.1)$$

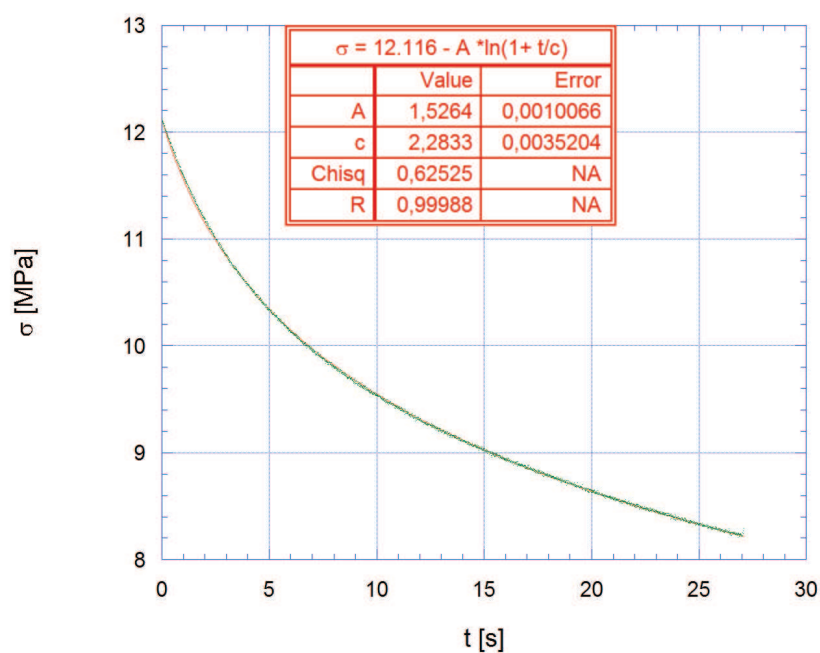
Symbody v rovnici mají následující význam: σ_0 je napětí na počátku relaxace, t je čas a c se nazývá časová konstanta. [53] Parametr A má fyzikální význam v případě, kde je plasticita kontrolována tepelně aktivovanými ději. V tom případě $A = (kT/V_a)$, kde k je Boltzmannova konstanta, T absolutní teplota a V_a je parametr s jednotkou $[m^3]$ nazývaný aktivační objem. Na obrázcích 9.1, 9.2 a 9.3 jsou vyneseny křivky relaxace tří vzorků proložené uvedenou dvouparametrickou logaritmickou funkcí.



Obrázek 9.1: Křivka relaxace vzorku 44b-03 (pátý relaxační cyklus)



Obrázek 9.2: Křivka relaxace vzorku 44b-03 (pátý relaxační cyklus po odečtení 3 sekund)



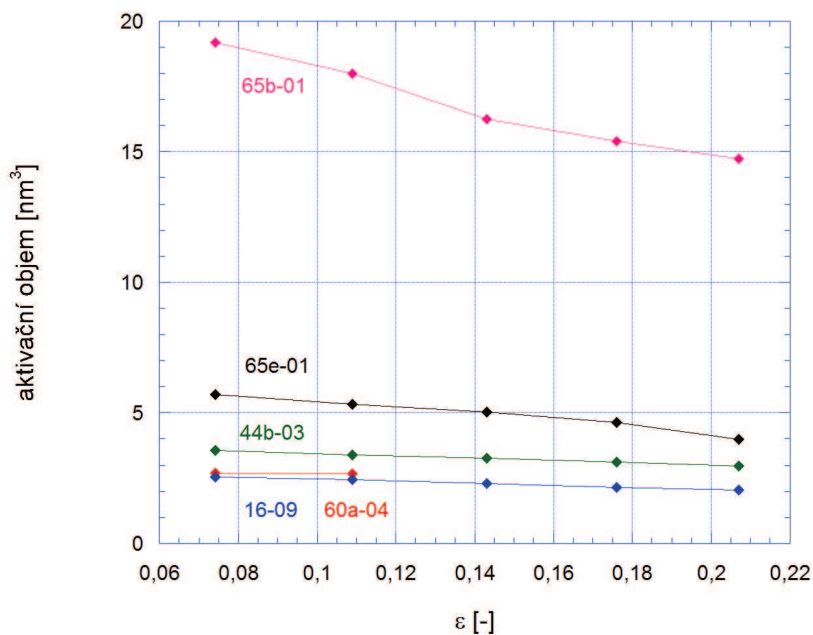
Obrázek 9.3: Křivka relaxace vzorku 60a-04 (druhý relaxační cyklus)

Z grafu vyplývá, že křivky relaxace mají logaritmický průběh, tudíž proložení logaritmickou funkcí je korektní. Na obrázku 9.1 nejsou body relaxační křivky dokonale proloženy. To je způsobeno určitou setrvačností materiálu, který ještě určitou dobu po zastavení pohybu

příčnicku na stanovené hodnotě deformace reaguje na zatěžování. To se pak projeví mírnou odchylkou od logaritmického průběhu křivky relaxace. Pokud zanedbáme první 3 sekundy relaxace (obrázky 9.2, 9.3), průběh této křivky bude dokonale logaritmický a parametrická funkce (9.1) bude tento průběh přesně kopírovat. Proto byly první 3 sekundy odečteny u každé vyhodnocované křivky relaxace.

Proložením relaxační křivky dvouparametrickou logaritmickou funkcí (9.1) dostaneme hodnotu parametru (kT/V_a) , ze kterého lze vypočítat aktivační objem V_a . Ten byl u každé relaxační křivky vypočten z parametru A a jeho hodnoty byly vyneseny do grafu v závislosti na skutečné deformaci vzorku. Tento graf je znázorněn na obrázku 9.4. Z grafu vyplývá, že s rostoucí deformací se aktivační objem snižuje. U vzorku 65b-01 se pohybují hodnoty aktivačního objemu v rozmezí 15 až 20 nm³, kdežto u ostatních vzorků v rozmezí 2 až 5 nm³.

Chování čistého PU při zkouškách relaxace napětí se překvapivě velmi podobá chování kovových materiálů. Průběh křivek relaxace napětí je stejně jako u kovů logaritmický, hodnoty charakteristiky V_a , která má u kovů význam aktivačního objemu, s rostoucí deformací klesají a jsou srovnatelné s hodnotami V_a kovových materiálů.



Obrázek 9.4: Závislost aktivačního objemu V_a na skutečné deformaci ϵ

V sekci 8.1.5 bylo dále studováno chování čistého polyuretanu při změně rychlosti zatěžování v průběhu tahové zkoušky. Také z tohoto typu zkoušky může být vypočítán aktivační objem V_a dle vztahu (9.2) nebo parametr citlivosti napětí na změnu rychlosti zatěžování S z rovnice (9.3):

$$V_a = kT \cdot \frac{\ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)}{\Delta\sigma}, \quad (9.2)$$

$$S = \frac{1}{T} \frac{\Delta \ln \sigma}{\Delta \ln \dot{\epsilon}}, \quad (9.3)$$

kde ε_1 a ε_2 jsou rychlosti deformace a $\Delta\sigma$ je změna napětí při změně rychlosti zatěžování. [53] K výpočtu bylo potřeba změřit změnu napětí $\Delta\sigma$, která byla odečtena z grafu závislosti skutečného napětí na skutečné deformaci. Z každé křivky byly odečteny 2 hodnoty $\Delta\sigma$, které byly dosazeny do vztahu (9.2). Vypočtené hodnoty aktivačního objemu V_a a parametru citlivosti S jsou uvedeny v tabulce 9.1. Charakteristika V_a stanovená z výsledků tahových zkoušek se změnou rychlosti zatěžování dosahuje až na jeden vzorek podobných hodnot jako aktivační objem V_a , který byl vypočten z křivek relaxace. U vzorků typu 65b dosahovala hodnota V_a určená ze zkoušek se změnou rychlosti zatěžování 3,44-5,26 nm³, kdežto z relaxačních křivek byla stanovená hodnota v intervalu 15-20 nm³. Parametr citlivosti napětí na změnu rychlosti zatěžování dosahoval hodnot od $0,98 \cdot 10^3$ do $1,25 \cdot 10^3$ K⁻¹.

Tabulka 9.1: Souhrn výsledků měření aktivačního objemu ze změny rychlosti zatěžování v průběhu tahové zkoušky

Vzorek	přechod mezi rychlostmi deformace [s ⁻¹]	V_a [nm ³]	S [10 ⁻³ K ⁻¹]
16-05	0,0023 → 0,0069	0,942	0,988
16-05	0,0069 → 0,0023	0,967	0,978
65b-04	0,0069 → 0,0023	4,031	1,097
65b-04	0,0023 → 0,0069	3,891	0,765
65e-04	0,0069 → 0,0023	1,834	1,249
65e-04	0,0023 → 0,0069	1,945	0,851
65b-03	0,0023 → 0,0069	5,264	0,993
65b-03	0,0069 → 0,0023	3,442	0,992
65e-03	0,0023 → 0,0069	2,034	1,158
65e-03	0,0069 → 0,0023	1,458	1,248

Charakteristika V_a má zřejmě určitý význam i u polymerních materiálů. Například v práci [56], zabývající se mimo jiné aktivačním objemem u kompozitního materiálu PS/MWCNT při 240 °C, je zmínka o tom, že tento aktivační objem V_a je spjat se vzdáleností, kterou musí překonat segment řetězce polymerního materiálu, aby dosáhl aktivovaného stavu.

9.2 Vliv CNT na zpevnění PU matrice

U materiálu PU/CNT s obsahem CNT 0,1 hm% bylo porovnání jeho tahových vlastností s čistým PU provedeno za různých podmínek tepelného zpracování. V prvním případě (viz obrázek 8.9), kdy nebylo použito žádné tepelné zpracování, lze konstatovat, že u vzorků PU/CNT byl ve srovnání se vzorky vyrobenými z PU pozorován nepatrný nárůst hodnot napěťových charakteristik, který však nemusí být způsoben přítomností CNT. Průměrný nárůst $\sigma_{0,1}$ byl 4,5 % a u $\sigma_{0,3}$ kolem 7,8 %. Tento nárůst hodnot napěťových charakteristik mohl být zapříčiněn menším průřezem vzorků z PU/CNT, neboť jak plyne z experimentů zaměřujících se na vliv průřezu vzorků na výsledky tahových zkoušek, vzorky s menším

průřezem vykazují vyšší hodnoty napěťových charakteristik. V každém případě však rozdíl v průběhu tahových křivek vykreslených v grafu na obrázku 8.9 není téměř znatelný.

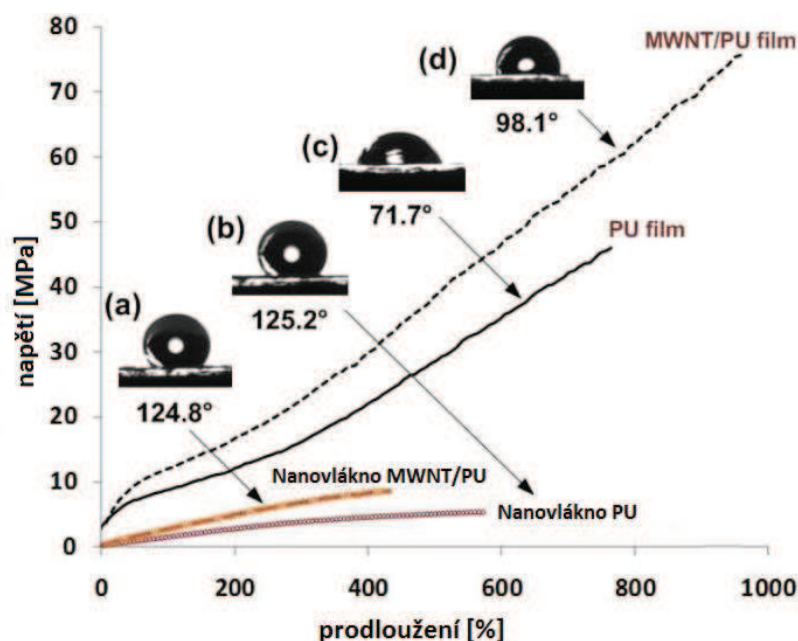
Další srovnání tahových vlastností PU/CNT a čistého PU, tentokrát za použití tepelného zpracování (60 °C / 48 h), bylo znázorněno na obrázku 8.10. I v tomto případě se neprokázal zpevňující vliv CNT na PU matrici. Průměrné hodnoty napěťových charakteristik vzorků PU/CNT jsou dokonce nižší než hodnoty stanovené u vzorků z PU. Konkrétně u $\sigma_{0,1}$ klesla průměrná hodnota o 7,6 %, přičemž u $\sigma_{0,3}$ dokonce o 8,2 %. Bylo tedy zjištěno, že ani po zmíněném tepelném zpracování CNT prokazatelně nezpevňují materiál.

Posledním zkoumaným případem byl vliv 0,1 hm% CNT na zpevnění PU matrice za použití tepelného zpracování, kde materiál nejprve tuhnul 24 h při pokojové teplotě a následně byl vložen do pecního zařízení při teplotě 60 °C a ponechán zde 48 h. Tento typ tepelného zpracování byl zvolen z hlediska technologického za ideální a z grafu na obrázku 8.11 vyplývá, že je vhodný i z hlediska zpevňujícího účinku CNT. V tomto grafu je již jasně viditelný rozdíl mezi průběhem tahových křivek čistého PU a PU/CNT. Hodnoty určovaných charakteristik jsou zde u všech vzorků PU/CNT vyšší než u vzorků z čistého PU. U napětí $\sigma_{0,1}$ došlo vlivem CNT ke zvýšení průměrné hodnoty o 28,1 %, přičemž u $\sigma_{0,3}$ k nárůstu o 21,6 %. Také lomové napětí dosahuje u PU/CNT vyšších hodnot.

Experimenty zaměřené na srovnání tahových vlastností PU/CNT s obsahem 0,1 hm% CNT a čistého PU neprokázaly jednoznačné zpevnění PU pomocí CNT (MWCNT). Zpevnění v důsledku přítomnosti CNT bylo pozorováno pouze v případě tepelného zpracování RT / 24h - 60 °C / 48 h, kde došlo ke zpevnění přesahujícímu 20 %. V literatuře zabývající se touto problematikou se však vyskytují daleko vyšší hodnoty zpevnění pomocí CNT. [50] Je však těžké porovnávat výsledky jednotlivých prací mezi sebou, neboť u každé z nich byl použit materiál (PU) s rozdílnými vlastnostmi a tepelným zpracováním. Navíc použité MWCNT se téměř vždy liší obsahem defektů, čistotou, chiralitou, průměrem a délkou. Zároveň zde ještě musí být uvažováno shlukování MWCNT do agregátů, jež snižuje zpevňující účinek CNT v matrici. Toto tvoření agregátů výrazně ovlivňuje výsledky zkoušek a u každého typu materiálu a CNT je jiné, což také přináší problémy při porovnávání různých experimentů. [1, 6, 44]

Porovnáním tahové křivky čistého PU a PU/CNT (obsahující 0,1 hm% MWCNT) se zabývala práce [50]. Jednalo se také o zkoušení tenkých filmů z tohoto materiálu, které byly vyráběny téměř stejným způsobem, jenž je uveden v kapitole 5. Tenké filmy byly poté sušeny při 80 °C po dobu 48 hodin. Tahová zkouška byla provedena za pokojové teploty, přičemž rychlost pohybu příčnicku byla 5 mm/min. Na obrázku 9.5 je pak vynesena výsledek experimentů této práce ve formě tahových křivek. V tomto grafu jsou vyneseny křivky čistého PU a PU/CNT (0,1 hm% CNT) jak ve formě tenkých filmů, tak ve formě nanovláken. Z grafu je patrné, že přidáním 0,1 hm% CNT se zvýšily hodnoty napěťových charakteristik. Studovaný PU materiál měl však pravděpodobně vyšší molekulovou hmotnost než PU testovaný v této diplomové práci, neboť deformace i napětí zde dosahovaly daleko vyšších hodnot. Lomové napětí u materiálu PU/CNT zde mělo hodnotu o cca 62 % vyšší než lomové napětí u vzorků z čistého PU.

Nejednoznačné zpevnění PU pomocí CNT (0,1 hm %), které bylo pozorováno v grafech na obrázcích 8.9, 8.10 a 8.11, mohlo být způsobeno několika faktory. Jednou z příčin mohl být nízký obsah CNT. Tento vliv byl dále studován v sekci 8.2.2. Dalším faktorem, který byl také později studován, byla nedostatečná vazba mezi PU a CNT. MWCNT použité v těchto ex-



Obrázek 9.5: Tahová zkouška PU a PU/CNT ve formě nanovláken a tenkého filmu. Kromě tahových křivek jsou v obrázku zobrazeny výsledky měření kontaktního úhlu (smáčivosti) mezi vodou a PU (PU/CNT) [50]

perimentech nebyly žádným způsobem modifikovány (funkcionalizovány), tudíž zde nejspíše došlo k nedostatečnému přenosu napětí z PU matrice na CNT. To také vedlo k nízkému, nebo téměř žádnému využití vysoké tuhosti a pevnosti CNT, což se projevilo minimálním zvýšením napěťových charakteristik u PU/CNT oproti čistému PU. K vytvoření vazby mezi PU a CNT je také nutné, aby se CNT neshlukovaly do agregátů a byly v matrici co nejvíce dispergovány. Toho lze však velmi obtížně dosáhnout a je pravděpodobné, že v tomto případě se tomu úplně zabránit nepodařilo. [24, 44] To také mohlo způsobit nízký zpevňující efekt CNT pozorovaný v grafech na obrázcích 8.9, 8.10 a 8.11.

Dále byl studován vliv obsahu CNT na jejich zpevňující efekt v matrici PU. V práci [57], která se mimo jiné také zabývala mechanickými vlastnostmi tenkých filmů vyrobených z kompozitního materiálu PU/CNT (MWCNT) a vlivem obsahu CNT na tyto vlastnosti, se objevují hodnoty napěťových a deformačních charakteristik, jež jsou uvedeny v tabulce 9.2. V této práci byly testovány vzorky s obsahy CNT 0,2, 0,5 a 1 hm%. Z výsledků zkoušek uváděných v této literatuře vyplývá, že přidáním 0,2 hm% CNT se zvyšuje modul pružnosti E , dále se zvyšuje mez pevnosti σ_M a snižuje lomová deformace ε_B . Totéž platí pro obsah CNT 0,5 hm%. Při obsahu CNT 1 hm% již nedochází k příliš výraznému zvýšení hodnoty meze pevnosti. To mohlo být způsobeno nedokonalou disperzí a vyšší náchylností CNT ke tvorbě agregátů, která se zvyšujícím se obsahem CNT v matrici roste.

V sekci 8.2.2 jsou uvedeny 3 grafy určující vliv obsahu CNT na tahové vlastnosti kompozitního materiálu PU/CNT. V prvním z nich (obrázek 8.12) jsou vyneseny tahové křivky vzorků s obsahem 0,5 hm% a 1 hm% CNT. Byl zde také studován vliv tepelného zpracování (RT / 48h - 100 °C / 48 h), které, jak je patrné z grafu, působí pozitivně na tahové vlastnosti

Tabulka 9.2: Napěťové a deformační charakteristiky materiálu PU/CNT [57]

Vzorek	Modul pružnosti E [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Maximální napětí [MPa]
PU	$7,2 \pm 1,1$	791 ± 22	$24,4 \pm 2,2$
PU/CNT 0,2 hm%	$11,6 \pm 0,6$	502 ± 43	$32,3 \pm 1,9$
PU/CNT 0,5hm%	$13,7 \pm 1,4$	491 ± 27	$34,7 \pm 1,2$
PU/CNT 1 hm%	$14,6 \pm 0,4$	461 ± 31	$26,6 \pm 1,5$

zkoumaného materiálu. Tepelně zpracované vzorky vykazovaly o 250 % vyšší hodnotu $\sigma_{0,1}$ a o 185 % větší hodnotu $\sigma_{0,3}$ než vzorky bez tepelného zpracování. Rozdíl v obsahu CNT se u těchto vzorků však na tahových křivkách tak výrazně neprojevil. Při nižších hodnotách skutečné deformace dosahovaly mírně vyšších hodnot skutečného napětí (o 4-5 %) vzorky s obsahem 0,5 hm% CNT. Naopak při vyšších hodnotách deformace dosahovaly vyšších hodnot napětí vzorky s obsahem 1 hm% CNT a to o 5-12 %. Pokud se zaměříme na maximální napětí, jehož je dosaženo v průběhu zkoušky (v případě tahových křivek na obrázku 8.12 se jedná o napětí při přetržení vzorku), vyšších hodnot σ_M dosahovaly vzorky s obsahem 0,5 hm%, což odpovídá výsledkům práce [57]. Rozdíl v σ_M však v tomto případě není tak markantní, jak uvádí literatura [57], a jeho příčinnou nemusí být pouze vliv obsahu CNT, ale také rozptyl měření či zanesení mikroskopického defektu při procesu výroby zkušebních těles.

V grafu na obrázku 8.13 jsou porovnány vzorky s vyšším obsahem CNT se vzorky s obsahem 0,1 hm% CNT zkoumanými v sekci 8.2.1. Testované vzorky, jejichž tahové křivky jsou vyneseny na obrázku 8.13, nebyly tepelně zpracovány. Výsledky opět ukázaly minimální vliv obsahu CNT při nižších hodnotách skutečné deformace. Průměrné hodnoty odečtených napěťových charakteristik se jak u $\sigma_{0,1}$, tak u $\sigma_{0,3}$ liší řádově pouze v jednotkách procent. Při dosažení vyšší skutečné deformace je vliv obsahu CNT lépe pozorovatelný. Pokud se opět s přihlédnutím k [57] zaměříme na maximální napětí σ_M , vykazují vzorky s obsahy CNT 0,5 hm% a 1 hm% průměrně o 44 % vyšší hodnotu než vzorky s 0,1 hm% CNT. Opět je zde však nutné brát určité rezervy s ohledem na rozptyl hodnot u jednotlivých vzorků.

Konečně na grafu (obrázek 8.14) zabývajícím se vlivem obsahu CNT v kompozitním materiálu PU/CNT jsou porovnány tahové křivky materiálu PU/CNT (různé obsahy CNT) s tahovými křivkami čistého PU. Rozdíly mezi tahovými křivkami vzorků z různých materiálů nejsou opět příliš velké. Odečtené napěťové charakteristiky $\sigma_{0,1}$ a $\sigma_{0,3}$ dosahují u všech vzorků podobných hodnot a rozdíly mezi nimi jsou opět v řádu jednotek procent s tím, že průměrné hodnoty $\sigma_{0,1}$ jsou u PU/CNT (0,1 hm%, 0,5 hm%, 1 hm%) nižší než u čistého PU a hodnoty $\sigma_{0,3}$ jsou u PU/CNT (až na 0,1 hm%) vyšší než u PU.

Z těchto tří uvedených grafů (obrázky 8.12 8.13 8.14) zaměřujících se na vliv obsahu CNT v kompozitních materiálech PU/CNT je zřejmé, že zvýšením obsahu CNT na 0,5 hm% popřípadě 1 hm% nedošlo k výraznému zpevnění PU matrice. Je možné, že zvýšení obsahu na 1 hm% bylo nedostatečné, a že při vyšším obsahu bude zpevnění výraznější. Na druhou stranu rostoucí obsah CNT nemusí být efektivní z hlediska nárůstu mechanických vlastností kompozitu, neboť je zde těžké dosáhnout dobré disperzity CNT v matrici.

9.3 Vliv funkcionalizace CNT

V sekci 8.3 této diplomové práce byl zkoumán vliv funkcionalizace CNT na zpevnění kompozitního materiálu s PU matricí. Bylo publikováno několik prací zabývajících se touto problematikou. Výsledky těchto prací nejsou příliš jednotné a nedá se říci, že by nějak jednoznačně prokazovaly zpevňující účinek funkcionalizovaných CNT. [58, 59, 60, 61, 62, 63]

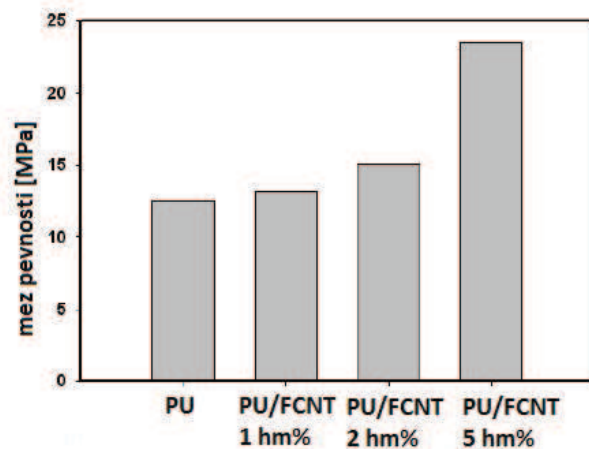
V článku [58] byly zkoumány PU/CNT s funkcionalizovanými MWCNT (-COOH). Použité MWCNT byly modifikovány pomocí směsi kyseliny sírové a dusičné v poměru 3 : 1 za teploty 60 °C po dobu 4h a dále byly dosušovány při 80 °C. Autoři zde uvádí, že polymerizace kompozitního materiálu probíhala 10 dní a výsledkem byly řetězce tvořené PU a FCNT. Bylo připraveno několik vzorků PU/FCNT s různými obsahy FCNT. Byly zde také provedeny mechanické zkoušky zaměřující se na vyhodnocení pevnosti v tahu a modulu pružnosti. Hodnoty napěťových charakteristik, jež byly v této práci uveřejněny, jsou uvedeny v tabulce 9.3. Z výsledků práce [58] je patrné, že při nízkém obsahu FCNT (do 0,03 hm%) dochází ke zpevnění materiálu díky funkcionalizaci MWCNT. Při obsahu 0,05 hm% dosahovaly pevnost a modul pružnosti PU/FCNT téměř stejných hodnot jako u PU/CNT, což znamená, že funkcionalizace zde nehrála velkou roli. Při vyšším obsahu FCNT (0,1 - 1 hm%) již zpevnění PU matrice prostřednictvím FCNT pozorováno nebylo.

Tabulka 9.3: Hodnoty pevnosti v tahu a modulu pružnosti pro PU, PU/CNT a PU/FCNT -COOH [58]

Materiál	Modul pružnosti E [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]
PU	204,48	34,55
PU/CNT (0,03 hm%)	300,03	42,41
PU/FCNT (0,01 hm%)	307,48	46,44
PU/FCNT (0,03 hm%)	343,14	46,89
PU/FCNT (0,05 hm%)	291,19	41,44
PU/FCNT (0,1 hm%)	268,99	36,72
PU/FCNT (0,2 hm%)	216,42	34,94
PU/FCNT (0,4 hm%)	166,80	34,28
PU/FCNT (1 hm%)	120,21	32,19

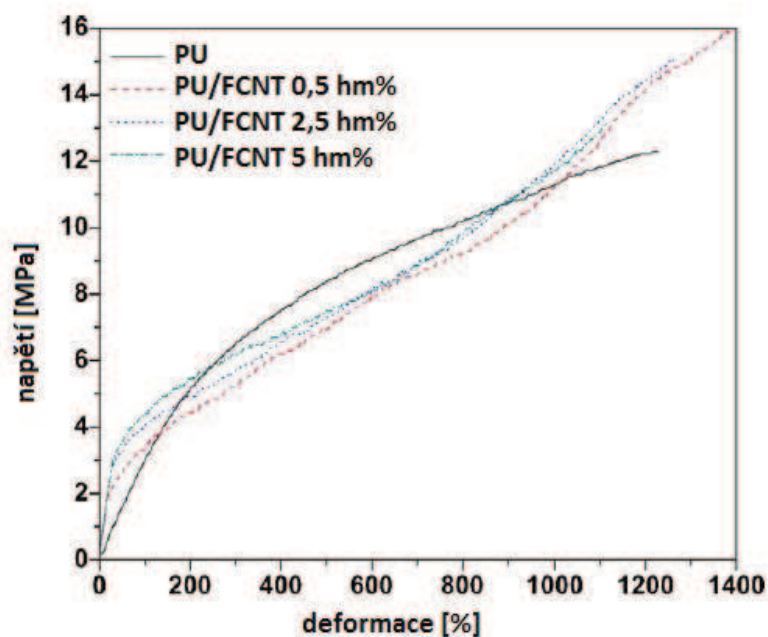
V článku [59] byl také studován vliv MWCNT funkcionalizovaných ve směsi kys. sírové a kys. dusičné (3 : 1), tentokrát však při vyšším obsahu MWCNT v PU matrici. Funkcionalizace zde probíhala při 90 °C po dobu 10 minut. V této práci byly zveřejněny hodnoty pevnosti v tahu vzorků z PU/FCNT (obsahy: 1, 2 a 5 hm% FCNT) a pro srovnání také pevnost v tahu čistého PU. Všechny hodnoty pevnosti v tahu jsou pak znázorněny pomocí sloupcového diagramu na obrázku 9.6. Z diagramu lze vyvodit závěr, že s rostoucím podílem FCNT se zvyšují hodnoty pevnosti, avšak výraznější rozdíl v pevnosti mezi PU a PU/CNT zde vykazuje pouze materiál s obsahem FCNT 5 hm%. Hodnota pevnosti je v tomto případě o 90 % vyšší než hodnota pevnosti čistého PU. U materiálů s obsahem 1 a 2 hm% je nárůst pevnosti minimální.

Mechanickými vlastnostmi kompozitu PU/FCNT obsahujícího MWCNT s navázanými



Obrázek 9.6: Hodnoty pevnosti PU a PU/FCNT -COOH (1, 2 a 5 hm%) [59]

skupinami -COOH se také zabývala práce [60]. Opět zde bylo vyrobeno několik vzorků s odlišnými obsahy plniva (0,5, 2,5 a 5 hm%). Materiál byl podroben zkouškám v tahu a výsledné tahové křivky byly porovnány s tahovou křivkou čistého PU. Toto srovnání je uvedeno na obrázku 9.7.

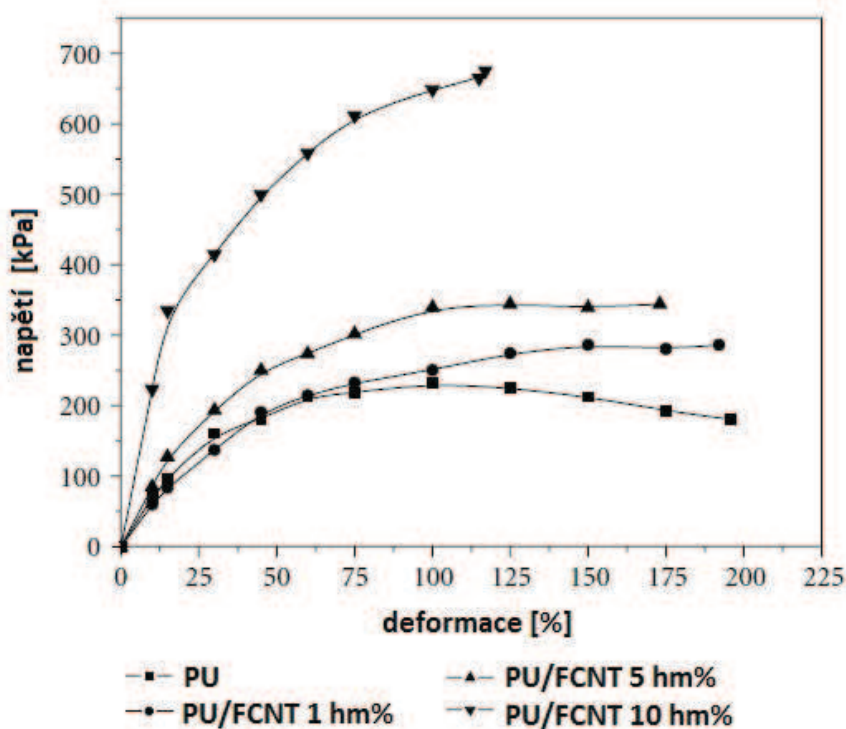


Obrázek 9.7: Tahové křivky PU a PU/FCNT -COOH (0,5, 2,5 a 5 hm%) [60]

Z hlediska napěťových charakteristik (E a σ_M) dokazují výsledky tahových zkoušek v této práci zlepšení PU/FCNT oproti PU, neboť počáteční lineární část (odpovídá modulu pružnosti E) je u PU/FCNT strmější a napětí při přetržení (odpovídá σ_M) dosahuje vyšších

hodnot. Srovnání průběhu tahových křivek však ukazuje, že zpevnění PU pomocí FCNT není v tomto případě tak výrazné, jak by se dalo usuzovat pouze podle srovnání hodnot modulu pružnosti a pevnosti v tahu. V předchozích pracích ([58], [59]) tahové křivky uvedeny nebyly, tudíž zde chybí srovnání jejich průběhů, a výsledky těchto prací byly diskutovány pouze na základě uvedených hodnot napěťových charakteristik.

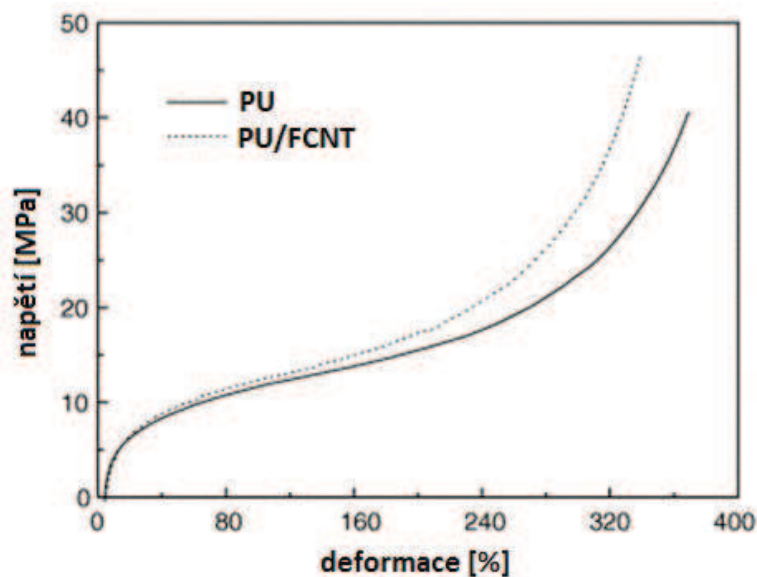
Další práce [61] se zabývala mimo jiné také tahovými křivkami kompozitu PU/FCNT, který byl ve formě tenkých filmů a byl připraven metodou „grafted to” (viz sekce 1.4.1) navázáním PU obsahujícím skupiny -OH na MWCNT, na kterých byly navázány skupiny -COCl. Byly zde připraveny vzorky PU/FCNT s obsahy 1, 5 a 10 hm%. Tahové křivky těchto vzorků jsou uvedeny v grafu na obrázku 9.8. V grafu jsou porovnány tahové křivky PU/FCNT s čistým PU. Výrazné zpevnění oproti čistému PU je zde možno pozorovat u vzorků s obsahem 5 a 10 hm%, přičemž u vzorku s obsahem 1 hm% je průběh tahové křivky do hodnoty deformace 100 % téměř shodný s průběhem tahové křivky čistého PU, a výraznější rozdíl je pozorovatelný až po překročení této deformace, kdy napětí u čistého PU začíná klesat.



Obrázek 9.8: Tahové křivky vzorků z PU a PU/FCNT -COCl (1, 5 a 10 hm% FCNT) [61]

MWCNT s navázanými skupinami -COCl byly jako plnivo do PU matrice použity a dále zkoumány také v práci [62]. Kompozitní materiál byl připraven ve formě filmů s tloušťkou 2 mm a v průběhu přípravy bylo použito vícero druhu tepelného zpracování kombinovaného se zvýšeným tlakem. V této práci autoři porovnávají tahové křivky PU/FCNT a čistého PU. Tyto křivky jsou vyneseny v grafu na obrázku 9.9.

V článku [63] se autoři zabývají vlivem rozdílné koncentrace -OH skupin navázaných na



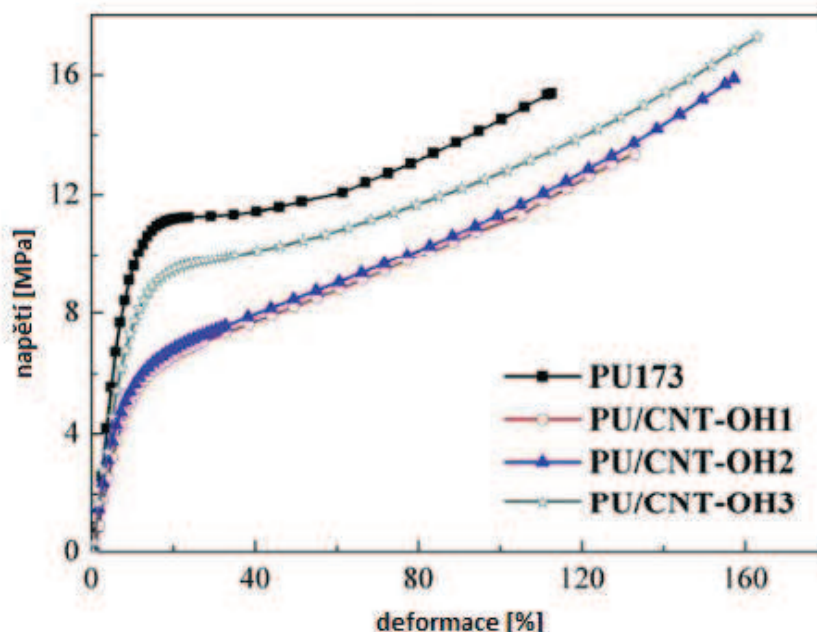
Obrázek 9.9: Srovnání průběhu tahových křivek PU/FCNT -COCl a PU [62]

MWCNT na vlastnosti PU/FCNT. Příprava kompozitu se skládala ze dvou částí. Nejprve byly MWCNT rozmíchávány při 90 °C po dobu 3 hodin v TDI (toluendiisokyanát) a poté byl přidán polyol a směs byla při teplotě 110 °C udržována po dobu 24 hodin. Kromě rozdílných obsahů skupin -OH se MWCNT lišily také průměrem. Byly připraveny 3 typy PU/FCNT, jejichž označení a parametry jsou uvedeny v tabulce 9.4. Obsah MWCNT byl u všech typů 1 hm%. U těchto materiálů byly provedeny tahové zkoušky a výsledky byly porovnány s výsledky tahových zkoušek PU. Tahové křivky jsou vyneseny v grafu na obrázku 9.10. PU je zde označen jako PU173, jelikož je při syntéze použit polyol s navázanými skupinami -OH a jejich počet je vyjádřen jako 173 mg KOH/g. Z výsledků tahových zkoušek vyplývá, že použité funkcionalizované MWCNT opět neměly téměř žádný zpevňující účinek a MWCNT s větším průměrem a nižším obsahem -OH dosahovaly vyšších hodnot napěťových charakteristik. Hodnoty určených napěťových a deformačních charakteristik jsou uvedeny v tabulce 9.5.

Tabulka 9.4: Parametry MWCNT a označení vzorků z PU/FCNT [63]

Označení vzorku	Průměr MWCNT	Délka MWCNT	Obsah -OH skupin
PU/CNT-OH1	< 8 nm	30 μm	5,58%
PU/CNT-OH2	20 - 30 nm	30 μm	1,76%
PU/CNT-OH3	> 50 nm	20 μm	0,71%

V této diplomové práci byl také zkoumán zpevňující účinek FCNT (0,1 hm% FCNT) na PU matici. V sekci 8.3 jsou výsledky měření shrnuty do třech grafů, které měly ukázat vliv funkcionalizace CNT, vliv tepelného zpracování a také vliv charakteru navázané skupiny na průběh takových křivek. V grafu na obrázku 8.17 se ukázalo, že vzorky lišící se složením navázané skupiny na CNT, mají téměř shodný průběh tahové křivky a rozdíly v hodnotách



Obrázek 9.10: Tahové křivky PU a PU/FCNT -OH (rozdílné obsahy -OH a průměry MWCNT viz tabulka 9.4) [63].

napětíových charakteristik jsou zanedbatelné. Zpevňující účinek FCNT byl zkoumán v grafu na obrázku 8.18, kde byly tahové křivky vzorků PU/FCNT porovnány s tahovými křivkami vzorků z PU. Vzorky PU/FCNT se opět lišily typem skupiny (-OH, -COOH, -NH₂) a vzorky z PU se výrazně lišily tloušťkou (viz tabulka 10.1. - přílohy). Porovnání tahových křivek a průměrných hodnot napětíových charakteristik ukázalo, že zpevňující účinek FCNT je v tomto případě velmi malý, přičemž při nižších hodnotách deformace dosahoval dokonce vyšších hodnot napětí čistý PU. Pozitivní vliv funkcionalizace CNT se nepotvrdil ani v případě, kdy bylo použito tepelného zpracování (RT / 24 h - 60 °C / 48 h). V grafu na obrázku 8.19 lze pozorovat srovnání tahových křivek vzorků PU/FCNT, PU/CNT a čistého PU, které ukazuje, že při tomto tepelném zpracování rozhodně nedochází ke zpevnění PU matrice prostřednictvím FCNT. Vliv typu navázané skupiny na CNT zde také není viditelný.

Tabulka 9.5: Hodnoty napětíových a deformačních charakteristik určených z grafu 9.10 [63]

Označení vzorku	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	modul pružnosti E [MPa]
PU/CNT-OH1	14,5 ± 2,1	147,3 ± 18,5	86,5 ± 13,0
PU/CNT-OH2	15,6 ± 1,7	157,3 ± 18,7	96,2 ± 12,2
PU/CNT-OH3	16,6 ± 1,0	164,2 ± 14,9	118,8 ± 12,4
PU 173	15,3 ± 1,2	113,2 ± 9,1	134,1 ± 14,4

Výsledky experimentů provedených v této diplomové práci ukázaly vliv různých faktorů na chování PU jakožto materiálu matrice. Dále bylo zjištěno překvapivě podobné chování PU a kovů při zkouškách relaxace napětí. Tahové zkoušky kompozitního materiálu PU/CNT ukázaly velmi malý vliv CNT na zpevnění PU matrice. Podobných výsledků bylo dosaženo také u kompozitního materiálu PU/FCNT, kde byl vliv funkcionalizace také nepatrný. Literatura citovaná v této kapitole uvádí taktéž malý vliv CNT na zpevnění matrice při nižších obsazích tohoto plniva, přičemž větší nárůst napěťových charakteristik byl pozorován při obsahu 5 hm% CNT a vyšším. Citované práce se lišily typem materiálu, typem plniva (CNT) a technologií přípravy, proto je těžké porovnávat výsledky těchto prací mezi sebou. V těchto pracích se často připisuje malé zpevnění kompozitního materiálu prostřednictvím CNT obtížné disperzi CNT v matrici. Dobrá disperzita CNT je spolu s návázáním určité vazby mezi CNT a matricí faktorem rozhodujícím o míře zpevnění kompozitního materiálu oproti materiálu matrice.

Kapitola 10

Závěry

Výsledky experimentů zabývajících se tahovými zkouškami a zkouškami relaxace napětí čistého PU a tahovými zkouškami kompozitních materiálů PU/CNT a PU/FCNT lze shrnout do těchto závěrů.

- Tahové vlastnosti čistého PU mohou být ovlivněny mnoha faktory. Byl prokázán velký vliv rychlosti zatěžování, tloušťky zkušebních těles, tepelného zpracování a stárnutí materiálu na napěťové charakteristiky čistého PU. Tyto faktory ovlivňovaly také studovaný kompozitní materiál PU/CNT a PU/FCNT, neboť zde byl více než 99hm% podíl PU.
- Zkoušky relaxace ukázaly podobné chování PU a kovů při tomto způsobu testování. Křivky závislosti relaxace napětí na čase měly stejně jako tyto křivky u kovových materiálů logaritmický průběh, z něhož bylo možné stanovit charakteristiku V_a , která u kovů značí aktivační objem. Hodnoty této charakteristiky se u většiny vzorků PU pohybovaly v rozmezí 1,6-5,7 nm³. S rostoucí hodnotou skutečné deformace tyto hodnoty klesaly.
- Tahové zkoušky se změnou rychlosti deformace v průběhu zatěžování ukázaly citlivost na změnu rychlosti zatěžování čistého PU. Z průběhu tahových křivek byl opět stanoven aktivační objem V_a , přičemž jeho hodnoty se pohybovaly v intervalu 0,9-5,2 nm³. Interval hodnot V_a určeného z těchto zkoušek byl u většiny testovaných vzorků velmi podobný intervalu hodnot V_a stanoveného ze zkoušek relaxace napětí.
- Studium tahových vlastností kompozitního materiálu PU/CNT s obsahem 0,1 hm% prokázalo malý zpevňující účinek CNT při této koncentraci. Nejvyšší míry zpevnění prostřednictvím CNT bylo dosaženo při použití tepelného zpracování, kdy materiál tuhnul 24 hodin při pokojové teplotě a následně byl umístěn do pece na 48 hodin při teplotě 60 °C. Avšak ani v tomto případě zpevnění matrice nebylo výrazné.
- U tahových křivek kompozitního materiálu PU/CNT s vyšším obsahem CNT (0,5 hm% a 1 hm%) byl opět pozorován pouze malý nárůst napěťových charakteristik oproti hodnotám těchto charakteristik u materiálu matrice, a to především při vyšších hodnotách skutečné deformace. Při hodnotách skutečné deformace do cca 0,3 byl průběh tahových křivek PU/CNT a PU téměř totožný.

- Zpevňující účinek fukcionalizovaných CNT na PU matrici nebyl při vyhodnocování tahových zkoušek tohoto kompozitu pozorován, neboť tahové křivky všech zkoumaných vzorků z PU/FCNT měly téměř shodný průběh a dosahovaly podobných hodnot napětových charakteristik. Z tohoto důvodu také nemohl být posouzen vliv jednotlivých skupin navázaných na CNT ani rozdíl ve zpevňujícím účinku komerčně vyráběných FCNT a FCNT vyrobených na PřF MU, respektive tento vliv ani rozdíl nebyly pozorovány.
- Nízký zpevňující účinek (F)CNT je možné připisovat nedokonalé disperzi (F)CNT v PU matrici a slabé vazbě mezi (F)CNT a matricí, která neumožňuje efektivní přenos napětí z matrice na (F)CNT. Špatná disperze CNT v matrici je také v literatuře nejčastěji uváděným důvodem nedostatečného zpevnění PU prostřednictvím (F)CNT.
- Zvolené rozměry, tvar a technologie přípravy zkušebních těles pro tahovou zkoušku nevedly k žádným problémům či ovlivnění výsledků těchto zkoušek. Z celkového počtu 83 zkoušených vzorků byly pouze 2 vzorky hodnoceny jako nevyhovující, neboť k jejich přetržení nedošlo v měrné části, nýbrž v blízkosti čelistí, v nichž byly tyto vzorky uchyceny.
- Z hlediska optimální technologie tepelného zpracování materiálu byl vybrán proces, kdy byl materiál po smíchání složek nejprve 24 hodin při pokojové teplotě a následně byl vložen do pece na 48 hodin při 60 °C. Tento způsob TZ byl vybrán na základě spolehlivosti metody a pozitivních výsledků při hodnocení tahových křivek PU/CNT (0,1 hm%).

Seznam obrázků

1.1	Grafénová rovina s chirálním vektorem P . T - translační vektor, a_1 a a_2 - mřížkové vektory, A - počáteční bod, θ - chirální úhel, tmavá oblast symbolizuje plášť vzniklé nanotrubice (6,3), šrafovaná oblast - pokud koncový bod vektoru P leží v této oblasti, tak vzniklé nanotrubky budou mít stejný průměr [2] . .	15
1.2	Nanotrubice s různou chiralitou [2]	15
1.3	Křivky napětí-deformace pro jednotlivé MWCNT [6]	16
1.4	Schéma zařízení na výrobu CNT metodou obloukového výboje [9]	19
1.5	Princip výroby CNT metodou laserové ablace [14]	22
1.6	Schéma modelu VLS. a) „tip growth“, b) „base growth“ [17]	24
1.7	Model růstu Solid-Liquid-Solid (SLS) [16]	24
1.8	SWCNT se strukturními defekty a navázanými skupinami. A- místa 5-7 defektů (ohyb CNT), B- vznik sp^3 vazby, C- skupiny -COOH v místě vakance (po oxidaci), D- skupiny navázané na volném konci SWCNT [20]	26
1.9	Možnosti přímé kovalentní funkcionalizace CNT [24]	27
1.10	Možnosti nepřímé (defektní) kovalentní funkcionalizace CNT [24]	28
1.11	Nekovalentní funkcionalizace. a) exohedrálční, b) endohedrálční [20]	29
2.1	Polyadice diisokyanátu a diolu [33]	33
2.2	Isokyanáty používané při výrobě PU materiálů [33]	33
3.1	Schéma zařízení používaného u metody kalandrování [24]	39
3.2	Ukázka rozložení různých druhů plniva kompozitů v 1 mm^3 matrice při obsahu 0,1 obj% plniva. A - částice Al_2O_3 , B - uhlíková vlákna, C - nanočástice grafitu, D - CNT [24]	41
3.3	Vliv obsahu CNT na tepelnou vodivost kompozitního materiálu. Čísla v závorkách značí míru zvýšení hodnoty tepelné vodivosti oproti čistému polymeru [24]	43
4.1	Tvary zkušebních těles pro zkoušku tahem [46]	45
4.2	Tahové křivky polymerních materiálů. a - křehké materiály, b, c - houževnaté materiály s mezí kluzu, d - houževnaté materiály bez meze kluzu, e - elastomery [46]	47
4.3	Reologické modely popisující viskoelastické chování. a) Maxwellův model, b) Kelvinův (Voigtův) model [49]	49
5.1	Tvar zkušebního tělesa (část výkresu formy)	54

6.1	Systém zkušebního zařízení MTS TYTRON 250 [52]	56
7.1	Princip měření vzdálenosti dvou bodů v měrné délce (podélný směr)	60
7.2	Vztah mezi posuvem příčnicku a deformací v měrné části vzorku (vzorek 33a-02)	61
8.1	Různý průběh tahové křivky čistého PU. Zkoumané vzorky se lišily tloušťkou, stářím a tepelným zpracováním (viz tabulka 10.1 - přílohy)	63
8.2	Graf závislosti průběhu tahové křivky PU na rychlosti deformace (uvedeny v závorce)	64
8.3	Vliv průřezu (tloušťky) vzorku na průběh tahové křivky, průřez - $S_0(65e-02) < S_0(65b-02)$, $S_0(60a-02) < S_0(60a-01)$	65
8.4	Vliv stárnutí materiálu na průběh tahové křivky čistého PU, 60a-03 starší než 60a-01 a 60a-02, 44b-04 starší než 44b-01 a 44b-02, skupina 44b - TZ	66
8.5	Změna průběhu tahové křivky čistého PU po 8 měsících	67
8.6	Graf závislosti skutečného napětí na skutečné deformaci (zkoušky relaxace)	68
8.7	Křivka relaxace pro první relaxační cyklus vzorku 60a-04	69
8.8	Princip odečtení $\Delta\sigma$ ze změny rychlosti zatěžování v průběhu tahové zkoušky. Vlevo - typ zkoušky pro vzorky 65b-04, 65e-04, vpravo - typ zkoušky pro vzorky 16-05, 65b-03, 65e-03. V závorkách jsou uvedeny rychlosti deformace vzorků	70
8.9	Srovnání výsledků tahových zkoušek PU a PU/CNT (0,1 hm%) bez TZ, PU/CNT - 2 vzorky ze skupiny 29a, PU - 1 vzorek ze skupiny 60a	71
8.10	Srovnání výsledků tahových zkoušek PU a PU/CNT (0,1 hm%), typ 39a - 2 vzorky, typ 40a - 2 vzorky, tepelné zpracování u všech vzorků 60 °C / 48 h	72
8.11	Srovnání výsledků tahových zkoušek PU a PU/CNT (0,1 hm%), typ 40c - 3 vzorky, typ 39c - 2 vzorky, tepelné zpracování u všech vzorků RT / 24h + 60 °C / 48 h	73
8.12	Tahové křivky PU/CNT s obsahem 0,5 hm% a 1 hm% (TZ - tepelné zpracování RT / 48 h + 100 °C / 48 h)	74
8.13	Vliv obsahu CNT na tahovou křivku kompozitu PU/CNT	75
8.14	Porovnání tahových křivek PU%CNT (0,1 hm%, 0,5 hm%, 1 hm%) s tahovými křivkami PU	76
8.15	Přetržené vzorky z PU/CNT, vpravo - makroskopické shluky CNT v materiálu, vlevo - homogenní disperze CNT	77
8.16	Vliv nerovnoměrného rozložení nanotrubiček v PU (čistý PU- zelená, PU/CNT s nerovnoměrně rozmístěnými CNT - červená)	77
8.17	Tahové křivky PU/FCNT (-OH, -COOH, -NH ₂)	78
8.18	Porovnání tahových křivek PU/FCNT a PU	79
8.19	Výsledky tahových zkoušek materiálu PU/FCNT (FUPP), všechny vzorky tepelně zpracovány (RT / 24 h + 60 °C / 48 h)	80
9.1	Křivka relaxace vzorku 44b-03 (pátý relaxační cyklus)	83
9.2	Křivka relaxace vzorku 44b-03 (pátý relaxační cyklus po odečtení 3 sekund)	84
9.3	Křivka relaxace vzorku 60a-04 (druhý relaxační cyklus)	84
9.4	Závislost aktivačního objemu V_a na skutečné deformaci ε	85

9.5	Tahová zkouška PU a PU/CNT ve formě nanovláken a tenkého filmu. Kromě tahových křivek jsou v obrázku zobrazeny výsledky měření kontaktního úhlu (smáčivosti) mezi vodou a PU (PU/CNT) [50]	88
9.6	Hodnoty pevnosti PU a PU/FCNT -COOH (1, 2 a 5 hm%) [59]	91
9.7	Tahové křivky PU a PU/FCNT -COOH (0,5, 2,5 a 5 hm%) [60]	91
9.8	Tahové křivky vzorků z PU a PU/FCNT -COCl (1, 5 a 10 hm% FCNT) [61]	92
9.9	Srovnání průběhu tahových křivek PU/FCNT -COCl a PU [62]	93
9.10	Tahové křivky PU a PU/FCNT -OH (rozdílné obsahy -OH a průměry MWCNT viz tabulka 9.4) [63].	94

Seznam tabulek

4.1	Rozměry zkušebních těles 1A a 1B [46]	46
5.1	Varianty tepelného zpracování zkoumaných materiálů	53
6.1	Parametry systému MTS TYTRON 250 [52]	57
7.1	Naměřené a vypočtené hodnoty pro vzorek čistého PU 16-08	61
8.1	Hodnoty napěťových charakteristik odečtené z grafu 8.2	64
8.2	Hodnoty napěťových charakteristik určených z grafu 8.3	66
8.3	Hodnoty napěťových charakteristik určených z grafu 8.4	67
8.4	Odečtené hodnoty $\Delta\sigma$ z tahových křivek se změnou rychlosti zatěžování . . .	71
8.5	Hodnoty napěťových charakteristik odečtené z grafu 8.12	74
8.6	Hodnoty napěťových charakteristik odečtených z grafu 8.13	75
8.7	Hodnoty Napěťových charakteristik odečtených z grafu 8.14	76
8.8	Hodnoty napěťových charakteristik určených z grafu 8.18	80
8.9	Hodnoty napěťových charakteristik odečtených z grafu 8.19	81
9.1	Souhrn výsledků měření aktivačního objemu ze změny rychlosti zatěžování v průběhu tahové zkoušky	86
9.2	Napěťové a deformační charakteristiky materiálu PU/CNT [57]	89
9.3	Hodnoty pevnosti v tahu a modulu pružnosti pro PU, PU/CNT a PU/FCNT -COOH [58]	90
9.4	Parametry MWCNT a označení vzorků z PU/FCNT [63]	93
9.5	Hodnoty napěťových a deformačních charakteristik určených z grafu 9.10 [63]	94
10.1	Parametry všech testovaných vzorků	112

Literatura

- [1] GRADY, Brian P. *Carbon nanotube-polymer composites: manufacture, properties, and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2011, x, 339 s. ISBN 9781118084366.
- [2] FIORITO, Silvana. *Carbon nanotubes: angels or demons?*. Hackensack, NJ: Distributed by World Scientific, c2008, xv, 147 s. ISBN 978-981-4241-014.
- [3] IIJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991-11-7, Vol. 354, Issue 6348, s. 56-58.
- [4] LAURENT, Ch., E. FLAHAUT a A. PEIGNEY. The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. *Carbon*. 2010, č. 48, s. 2994-2996.
- [5] BHUSHAN, Bharat. *Springer handbook of nanotechnology*. 3rd rev. and extended ed. Bharat. Bhushan. New York: Springer, c2010, xlviii, 1961 s. ISBN 978-364-2025-242.
- [6] COLEMAN, Jonathan N., Umar KHAN, Werner J, BLAU a Yuri K. GUN'KO. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006, č. 44, s. 1624-1652.
- [7] MA, Peng-Cheng a Jang-Kyo KIM. *Carbon nanotubes for polymer reinforcement*. Boca Raton, Fla.: Taylor, c2011, xv, 207 s. ISBN 978-143-9826-218.
- [8] TANAKA, Kazuyoshi, Tokio YAMABE a Ken'ichi FUKUI. *The science and technology of carbon nanotubes*. 1st ed. Elsevier, 1999, viii, 191 s. ISBN 00-804-2696-4.
- [9] POPOV, Valentin N a Philippe LAMBIN. *Carbon nanotubes: from basic research to nanotechnology*. Dordrecht: Springer, c2006, xiii, 253 s. ISBN 978-140-2045-745.
- [10] ANDO, Yoshinori a Xinluo ZHAO. Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method. *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. 2006, Vol. 16, No. 3, s. 123-137.
- [11] HIRAOKA, Tatsuki, Shunji BANDOW, Hisanori SHINOHARA a Sumio IIJIMA. Control on the diameter of single-walled carbon nanotubes by changing the pressure in floating catalyst CVD. *Carbon: Letters to the Editor*. 2006, č. 44, s. 1853-1859.
- [12] MONTHIOUX, Marc. *Carbon meta-nanotubes: synthesis, properties and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, 2012, xx, 426 s. ISBN 9781119954736.

- [13] GUO, T., P. NIKOLAEV, A. THESS, D. T. COLBERT a R. E. SMALLEY. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*. 1995, č. 243, s. 49-54.
- [14] THOSTENSON, Erik T., Zhifeng REN a Tsu-Wei CHOU. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*. 2001, č. 61, s. 1989-1912.
- [15] HADDON, R. C., J. SIPPEL, A.G. RINZLER a F. PAPADIMITRAKOPOULOS. Purification and Separation of Carbon Nanotubes. *MRS Bulletin*. 2014, APRIL 2014, s. 252-259.
- [16] HARRIS, Peter J. *Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications*. [Rev. and updated ed.]. New York: Cambridge University Press, 2009, x, 301 s. ISBN 05-218-2895-3.
- [17] KUMAR, Mukul. *Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism*. Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications. Dr. Siva Yellampalli (Ed.). InTech, 2011. ISBN: 978-953-307-497-9. s. 147-170.
- [18] ROTKIN, S. a S. SUBRAMONEY. *Applied physics of carbon nanotubes: fundamentals of theory, optics and transport devices*. New York: Springer, c2005, xxi, 349 s. ISBN 35-402-3110-2.
- [19] ZENG, Liling. *Single-Walled Carbon Nanotubes: Functionalization, Characterization and Application*. Houston, Texas, 2008. Dizertační práce. Rice University.
- [20] JEON, In-Yup, Dong Wook CHANG, Nanjundan Ashok KUMAR a Jong-Beom BAEK. *Functionalization of Carbon Nanotubes*. Carbon Nanotubes – Polymer Nanocomposites. Dr. Siva Yellampalli (Ed.). InTech, 2011. ISBN: 978-953- 307-498-6. s. 91-110.
- [21] KUZMANY, H., A. KUKOVECZ, F. SIMON, M. HOLZWEBER, Ch. KRAMBERGER a T. PICHLER. Functionalization of carbon nanotubes. *Synthetic Metals*. 2004, č. 141, s. 113-122.
- [22] MENG, Lingjie, Chuanlong FU a Qinghua LU. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. *Progress in Natural Science*. 2009, č. 19, s. 801-810.
- [23] LIU, Song, Qian SHEN, Yang CAO, Lin GAN, Zhenxing WANG, Michael L. STEIGERWALD a Xuefeng GUO. Chemical functionalization of single-walled carbon nanotube field-effect transistors as switches and sensors. *Coordination Chemistry Reviews*. 2010, č. 254, s. 1101-1116
- [24] MA, Peng-Cheng, Naveed A. SIDDIQUI, Gad MAROM a Jang-Kyo KIM. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A*. 2010, č. 41, s. 1345-1367.

- [25] VESALI NASEH, M., A. A. KHODADADI, Y. MORTAZAVI, O. ALIZADEH SAHRAEI, F. POURFAYAZ a S. MOSADEGH SEDGHI. Functionalization of Carbon Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*. 2009, 2:2, s. 66-68.
- [26] SPITALSKY, Zdenko, Dimitros TESIS, Konstantinos PAPAGELIS a Costas GALIOTIS. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 2010, č. 35, s. 357-401.
- [27] GARG, Ajay a Susan B. SINNOTT. Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1998, č. 295, s. 273-278.
- [28] KUANG, Y. D. a X. Q. HE. Young's moduli of functionalized single-wall carbon nanotubes under tensile loading. *Composites Science and Technology*. 2009, č. 69, s. 169-175.
- [29] AJAYAN a Otto Z. ZHOU. Applications of Carbon Nanotubes. *Topics in Applied Physics*. 2001, č. 80, s. 391-425.
- [30] ENBODY, R. J. *Science and application of nanotubes*. New York: Kluwer Academic/Plenum, c2000, xiii, 398 s. ISBN 978-0-306-46372-3.
- [31] KRČEK, Martin. *Analýza využití vodíku v energetice*. Brno, 2010. 40 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [32] KRÓL, Piotr. *Linear polyurethanes: synthesis methods, chemical structures, properties and applications*. Boston: VSP, 2008, xviii, 256 s. ISBN 9789004188167.
- [33] ZAFAR, Fahmina a Eram SHARMIN. *Polyurethane: An Introduction*. InTech, 2012. 14 s. DOI: 10.5772/51663. ISBN: 978-953-51-0726-2.
- [34] SZYCHER, M. *Szycher's handbook of polyurethanes*. 2nd ed. Boca Raton, FL: Taylor, 2013, xvii, 1126 s. ISBN 14-398-3958-1.
- [35] PRISACARIU, Cristina. *Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects*. Wien: Springer Verlag, 2011, xxiv, 255 s. ISBN 978-370-9105-139.
- [36] Polyurethane Applications. *American Chemistry Council* [online]. ©2005 – 2013 [cit. 2013-05-14]. Dostupné z: <http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/Applications>
- [37] DEMHARTER, Anton. Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C. *Cryogenics*. 1998, č. 38, s. 113-117.
- [38] FEDERATIVE OF EUROPEAN RIGID POLYURETHANE FOAM ASSOCIATIONS. *Thermal insulation materials made of rigid polyurethane foam (PUR/PIR): Properties - Manufacture* [Report N°1, October 06]. Brussels, 2006, 33 s. Dostupné z: http://www.excellence-in-insulation.eu/site/fileadmin/user_upload/PDF/Thermal_insulation_materials_made_of_rigid_polyurethane_foam.pdf

- [39] HUNTSMAN. *Elastomers: A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)*. 26 s. Dostupné z: http://www.huntsman.com/portal/page/portal/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide_tpu.pdf
- [40] Thermoplastic Polyurethane (TPU) Plastic. *UL IDES: Plastic Materials Datasheets & UL Yellow Cards* [online]. 2013 [cit. 2013-04-09]. Dostupné z: <http://plastics.ides.com/generics/54/thermoplastic-polyurethane-tpu>
- [41] SILVA, Bianca B. R., Ruth M. C. SANTANA a Maria M. C. FORTE. A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2010, č. 30, s. 559-565.
- [42] Raw materials, technologies: The right technology for your polyurethane adhesive. BAYER. *Polyurethane coating and adhesive - Bayer* [online]. [cit. 2013-04-19]. Dostupné z: http://www.bayercoatings.de/BMS/DB-RSC/BMS_RSC_CAS.nsf/id/ADEN_Overview
- [43] Polyurethane adhesives and glue - definition and properties of PUR. *Adhesives, glues and sealants: All about adhesives* [online]. 2012-2013 [cit. 2013-03-27]. Dostupné z: <http://www.adhesiveandglue.com/polyurethane-adhesive.html>
- [44] SAHOO, Nanda Gopal, Sravendra RANA, Jae Whan CHO, Lin LI a Siew Hwa CHAN. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*. 2012, č. 35, s. 837-867.
- [45] ČSN EN ISO 527-1. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Základní principy*. Český normalizační institut, 1997.
- [46] GRELLMANN, Wolfgang. *Polymer testing*. Editor Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, 2007, xxix, 674 s. ISBN 15-699-0410-3.
- [47] POKLUDA, Jaroslav, František KROUPA a Ladislav OBDRŽÁLEK. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek (kovy, keramika, plasty)*. Vyd. 1. Brno: PC-DIR, 1994, 385 s. Učební texty vysokých škol (Vysoké učení technické v Brně). ISBN 80-214-0575-9.
- [48] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, Fakulta technologická. *Viskoelastické modely* [Studijní text - Fyzika polymerů.] Zlín: Ústav fyziky a materiálového inženýrství, 8 s. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_09.pdf
- [49] DEALY, John M a Ronald G LARSON. *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, c2006, xiv, 516 p. ISBN 978-156-9903-810.
- [50] TIJING, Leonard D., Chan-Hee PARK, Woo Lim CHOI, Michael Tom G. RUELO, Altangerel AMARJARGAL, Hem Raj PANT, Ik-Tae IM a Cheol Sang KIM. Characterization and mechanical performance comparison of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composites fabricated by electrospinning and solution casting. *Composites Part B: Engineering*. 2013, Vol. 44, Issue 1, s. 613-619.

- [51] ŠTĚRBÁČEK, Jaroslav. *Tahové a únavové zkoušky tenkých vláken a fólií*. Brno, 2008. 89 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [52] MTS SYSTEMS CORPORATION. *Tytron™ 250 Microforce Testing System*. 2001, 12 s. Dostupné z: http://www.mts.com/ucm/groups/public/documents/library/dev_003371.pdf
- [53] CAILLARD, Daniel a Jean-Luc MARTIN. *Thermally activated mechanisms in crystal plasticity*. Boston, Mass.: Pergamon, 2003, xviii, 433 s. ISBN 00-804-2703-0.
- [54] MULLIKEN, A.D. a M. C. BOYCE. Mechanics of the rate-dependent elastic-plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates. *International Journal of Solids and Structures*. 2006, Vol. 43, Issue 5, s. 1331-1356.
- [55] ZAJÍČKOVÁ, Lenka, Marek ELIÁŠ, Vilma BURŠÍKOVÁ, Zuzana STUDÝNKOVÁ, Věra MAZÁNKOVÁ, Miroslav MICHLÍČEK a Jana HOUDKOVÁ. Low pressure plasmachemical processing of multi-walled carbon nanotubes for the production of polyurethane composite films with improved mechanical properties. *Thin Solid Films*. 2013, 9 s. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.126>
- [56] MARTINS, José A. a Vera S. CRUZ. Flow activation volume of polystyrene/multiwall carbon nanotubes composites. *Polymer*. 2011, Vol. 52, Issue 22, s. 5149-5155.
- [57] RUSSO, P., M. LAVORGNA, F. PISCITELLI, D. ACIERNO a L. DI MAIO. Thermoplastic polyurethane films reinforced with carbon nanotubes: The effect of processing on the structure and mechanical properties. *European Polymer Journal*. 2013, Vol. 49, Issue 2, s. 379-388.
- [58] JIANG, X., J. GU, L. LIN a Y. ZHANG. Investigation on the modification to polyurethane by multi-walled carbon nanotubes. *Pigment & Resin Technology*. 2011, Vol. 40, No. 4, s. 240-246.
- [59] SAHOO, Nanda Gopal, Yong Chae JUNG, Hyang Hwa SO a Jae Whan CHO. Synthesis of Polyurethane Nanocomposites of Functionalized Carbon Nanotubes by in-situ Polymerization Methods. *Journal of the Korean Physical Society*. 2007, July 2007, Vol. 51, S1-S6.
- [60] BARICK, Aruna Kumar a Deba Kumar TRIPATHY. Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Materials Science and Engineering B*. 2011, č. 176, s. 1435-1447.
- [61] WANG, Tzong-Liu, Chin-Chung YU, Chien-Hsin YANG, Yeong-Tarng SHIEH, Yu-Zen TSAI a Na-Fu WANG. Preparation, Characterization, and Properties of Polyurethane-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes and Derived Polyurethane Nanocomposites: Research Article. *Journal of Nanomaterials*. 2011, s. 1-9.

- [62] XIONG, Jiawen, Zhen ZHENG, Yiumin QIN, Ming LI, Huiging LI a Xinling WANG. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. *Carbon*. 2006, Vol. 44, Issue 13, s. 2701-2707.
- [63] WANG, Chengshuang, Yiaoyu CHEN, Hongfeng XIE a Rongshi CHENG. Effects of carbon nanotube diameter and functionality on the properties of soy polyol-based polyurethane. *Composites: Part A*. 2011, č. 42, s. 1620-1626.

Seznam použitých zkratk a symbolů

A	plocha průřezu tahových vzorků (str.46), parametr v rovnici relaxace (str. 83)
ACP	plocha průřezu tahových vzorků (str.46), parametr v rovnici relaxace (str. 83)
AFM	mikroskopie atomárních sil
CCVD	katalytická chemická depozice z plynné fáze
CNT	uhlíkové nanotrubic
CVD	chemická depozice z plynné fáze
D	průměr vlákna kompozitu
DWCNT	dvojité uhlíkové nanotrubic
E	Youngův modul pružnosti
F	působící síla
FCNT	funkcionalizované uhlíkové nanotrubic
G	modul pružnosti ve smyku
HDPE	vysokohustotní polyethylen
HiPco	(high-pressure carbon monooxide), metoda chemické depozice z plynné fáze
IR	infračervené záření
L	počáteční vzdálenost mezi čelistmi
LED	dioda emitující světlo
MWCNT	mnohostěnné uhlíkové nanotrubic
P	chirální vektor
PEP	esterový polyol
PEPT	etherový polyol

PřF MU	Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity
PS	polystyren
PU	polyuretan
PU/CNT	kompozitní materiál s PU matricí a uhlíkovými nanotubicemi
PU/FCNT	kompozitní materiál s PU matricí a funkcionalizovanými uhlíkovými nanotubicemi
PVC	polyvinylchlorid
R	smluvní napětí
RT	pokojová teplota
S	parametr citlivosti napětí na změnu rychlosti deformace
SLS	solid-liquid-solid model růstu nanotubic
STM	řádkovací tunelová mikroskopie
SWCNT	jednoduché uhlíkové nanotrubice
T	absolutní teplota, translační vektor (str. 15)
TDI	toluendiisokyanát
TPU	termoplastický polyuretan
TZ	tepelné zpracování
UV	ultrafialové záření
VLS	vapor-liquid-solid model růstu nanotubic
sccm	standardní centimetr krychlový za minutu
slm	standardní litr za minutu
C_{60}	typ fullerenu s šedesáti uhlíkovými atomy
E_C	modul pružnosti kompozitu
E_f	modul pružnosti plniva
E_M	modul pružnosti matrice
E_t	modul pružnosti v tahu
L_0	počáteční měrná délka vzorku

S_0	počáteční průřez vzorku
S_{PU}	počáteční průřez vzorku z PU
$S_{PU/CNT}$	počáteční průřez vzorku z PU/CNT
T_g	teplota skelného přechodu
V_f	objemový podíl vlákna
b	šířka vzorku
c	časová konstanta
e	smluvní deformace
h	aritmetický průměr tloušťky vzorku
k	Boltzmannova konstanta ($1,3806 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
q	celočíselný koeficient
t	čas
a_1, a_2	jednotkové vektory
l_0	měrná délka vzorku
n_1, n_2	celočíselné koeficienty
γ	celková deformace
ε	smluvní deformace (str. 46), skutečná deformace
$\dot{\varepsilon}$	rychlost deformace
ε_B	poměrná deformace při přetržení
ε_b	deformace v příčném směru
ε_l	deformace v podélném směru
ε_M	poměrná deformace na mezi pevnosti
ε_n	deformace v normálovém směru
ε_{tB}	jmenovitá poměrná deformace při přetržení
ε_{tM}	jmenovitá poměrná deformace na mezi pevnosti
ε_y	poměrná deformace na mezi kluzu
η	viskozita

θ	chirální úhel
μ	Poissonův poměr
σ	energie kovalentní vazby (str. 16), smluvní napětí (str. 46), skutečné napětí
$\sigma_{0,1}$	skutečné napětí při skutečné deformaci 10 %
$\sigma_{0,3}$	skutečné napětí při skutečné deformaci 30 %
σ_B	napětí při přetržení
σ_M	mez pevnosti v tahu
σ_y	mez kluzu
σ_x	napětí při x% prodloužení
τ	napětí
Δ	přírůstek

Přílohy

Tabulka 10.1: Parametry všech testovaných vzorků

označení vzorku	materiál	tepelné zpracování	průřez vzorku [mm ²]	stáří materiálu [počet dnů]	typ zkoušky	rychlost deformace [10 ⁻³ · s ⁻¹]
16-01	PU	bez TZ	5,8	25	tahová	2,31
16-02	PU	bez TZ	6,0	25	tahová	0,46
16-03	PU	bez TZ	5,0	15	tahová	2,31
16-05	PU	bez TZ	5,1	252	změna rychlosti	2,31 → 6,92 → 2,31
16-06	PU	bez TZ	5,4	252	tahová	2,31
16-08	PU	bez TZ	5,0	15	tahová	2,31
16-09	PU	bez TZ	5,0	252	relaxace	2,31
16-10	PU	bez TZ	5,4	252	tahová	23,08
29a-01	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	4,2	45	tahová	2,31
29a-02	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	4,0	45	tahová	2,31
29a-03	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	4,5	45	tahová	2,31
29a-04	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	4,7	45	tahová	0,46
29b-01	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	6,9	45	tahová	2,31
29b-02	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	6,4	45	tahová	2,31
31a-01	PU/FCNT (-COOH, 0,1 hm%)	bez TZ	5,4	38	tahová	2,31
31a-02	PU/FCNT (-COOH, 0,1 hm%)	bez TZ	5,5	46	tahová	2,31
31a-03	PU/FCNT (-COOH, 0,1 hm%)	bez TZ	5,7	46	tahová	2,31
32a-01	PU/FCNT (-NH ₂ , 0,1 hm%)	bez TZ	5,7	38	tahová	2,31
32a-02	PU/FCNT (-NH ₂ , 0,1 hm%)	bez TZ	5,3	46	tahová	2,31
33a-01	PU/FCNT (-OH, 0,1 hm%)	bez TZ	5,9	38	tahová	2,31
33a-02	PU/FCNT (-OH, 0,1 hm%)	bez TZ	5,6	46	tahová	2,31
34a-01	PU/CNT (0,1 hm%)	80 °C/48 h	5,2	11	tahová	2,31
34a-02	PU/CNT (0,1 hm%)	80 °C/48 h	5,5	11	tahová	2,31
39a-01	PU	60 °C/48 h	5,0	37	tahová	2,31
39a-02	PU	60 °C/48 h	5,0	37	tahová	2,31

39a-03	PU	60 °C/48 h	4,5	37	tahová	2,31
39a-04	PU	60 °C/48 h	4,3	37	tahová	2,31
39c-01	PU	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,2	29	tahová	2,31
39c-02	PU	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,9	29	tahová	2,31
39c-03	PU	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,2	29	tahová	2,31
40a-01	PU/CNT (0,1 hm%)	60 °C/48 h	5,0	37	tahová	2,31
40a-02	PU/CNT (0,1 hm%)	60 °C/48 h	5,2	37	tahová	2,31
40c-01	PU/CNT (0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,8	29	tahová	2,31
40c-02	PU/CNT (0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,0	29	tahová	2,31
40c-03	PU/CNT (0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,8	29	tahová	2,31
42c-01	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	5,3	24	tahová	2,31
42c-02	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	5,3	24	tahová	2,31
42c-03	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	5,1	24	tahová	2,31
42c-04	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	5,3	24	tahová	2,31
43c-01	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	5,7	20	tahová	2,31
43c-02	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	5,3	20	tahová	2,31
43c-03	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	5,4	20	tahová	2,31
43c-04	PU/CNT (0,1 hm%)	bez TZ	5,4	20	tahová	2,31
44b-01	PU	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,7	10	tahová	2,31
44b-02	PU	RT/24 h + 60 °C/48 h	6,2	10	tahová	2,31
44b-03	PU	RT/24 h + 60 °C/48 h	3,6	192	relaxace	2,31
44b-04	PU	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,3	192	tahová	2,31
45b-01	PU/CNT (0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,0	10	tahová	2,31
45b-02	PU/CNT (0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,5	10	tahová	2,31
46b-01	PU/FCNT (-COOH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,3	10	tahová	2,31
46b-02	PU/FCNT (-COOH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	3,9	10	tahová	2,31
47b-01	PU/FCNT (-OH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,9	10	tahová	2,31
47b-02	PU/FCNT (-OH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,2	10	tahová	2,31
48b-01	PU/FCNT-FUPP26 (-COOH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,5	10	tahová	2,31

48b-02	PU/FCNT-FUPP26 (-COOH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,6	10	tahová	2,31
49b-01	PU/FCNT-FUPP30 (-COOH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,9	10	tahová	2,31
49b-02	PU/FCNT-FUPP30 (-COOH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,3	10	tahová	2,31
50b-01	PU/FCNT-FUPP19 (-OH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,9	10	tahová	2,31
50b-02	PU/FCNT-FUPP19 (-OH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	4,7	10	tahová	2,31
51b-01	PU/FCNT-FUPP15 (-OH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,3	10	tahová	2,31
51b-02	PU/FCNT-FUPP15 (-OH, 0,1 hm%)	RT/24 h + 60 °C/48 h	5,2	10	tahová	2,31
60a-01	PU	bez TZ	5,0	54	tahová	2,31
60a-02	PU	bez TZ	4,6	54	tahová	2,31
60a-03	PU	bez TZ	4,1	190	tahová	2,31
60a-04	PU	bez TZ	2,3	190	relaxace	2,31
61a-01	PU/CNT (0,5 hm%)	bez TZ	3,1	48	tahová	2,31
61a-02	PU/CNT (0,5 hm%)	bez TZ	3,4	48	tahová	2,31
61b-01	PU/CNT (0,5 hm%)	RT/48 h + 100 °C/48 h	3,3	48	tahová	2,31
61b-02	PU/CNT (0,5 hm%)	RT/48 h + 100 °C/48 h	3,1	48	tahová	2,31
62a-01	PU/CNT (1 hm%)	bez TZ	4,0	48	tahová	2,31
62a-02	PU/CNT (1 hm%)	bez TZ	3,5	48	tahová	2,31
62b-01	PU/CNT (1 hm%)	RT/48 h + 100 °C/48 h	3,2	48	tahová	2,31
62b-02	PU/CNT (1 hm%)	RT/48 h + 100 °C/48 h	3,1	48	tahová	2,31
65b-01	PU	bez TZ	4,4	32	relaxace	2,31
65b-02	PU	bez TZ	4,0	32	tahová	2,31
65b-03	PU	bez TZ	4,8	32	změna rychlosti	2,31 → 6,92 → 2,31
65b-04	PU	bez TZ	4,2	32	změna rychlosti	6,92 → 2,31 → 6,92
65e-01	PU	bez TZ	2,1	32	relaxace	2,31
65e-02	PU	bez TZ	2,2	32	tahová	2,31
65e-03	PU	bez TZ	2,5	32	změna rychlosti	2,31 → 6,92 → 2,31
65e-04	PU	bez TZ	2,5	32	změna rychlosti	6,92 → 2,31 → 6,92